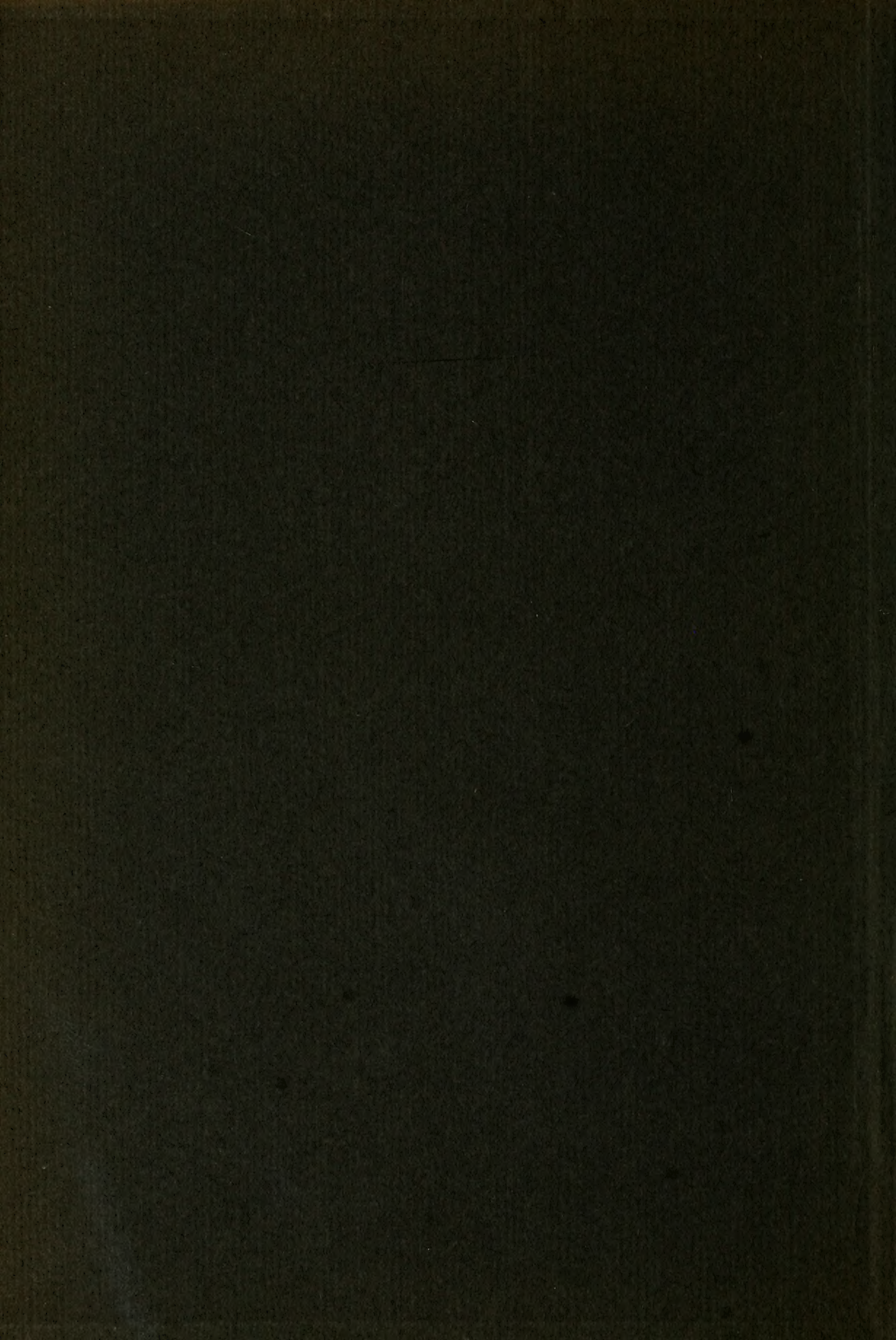
BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON





BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

BEARBEITET VON

H. ALTENBURG-BASEL, I. BANG-LUND, K. BARTELT-PEKING, FR. BAUM-GÖRLITZ, C. BRAHM-BERLIN, W. CRAMER-EDINBURGH, K. DIETERICH-HELFENBERG, R. DITMAR-GRAZ, M. DOHRN-BERLIN, H. EINBECK-BERLIN, H. EULER-STOCKHOLM, E. ST. FAUST-WÜRZBURG, C. FUNK-LONDON, O. v. FÜRTH-WIEN, O. GERNGROSS-BERLIN, V. GRAFE-WIEN, O. HESSE-FEUERBACH, K. KAUTZSCH-BERLIN, FR. KNOOP-FREIBURG I. B., R. KOBERT-ROSTOCK, R. LEIMBACH-HEIDELBERG, J. LUNDBERG-STOCKHOLM, O. NEUBAUER-MÜNCHEN, C. NEUBERG-BERLIN, M. NIERENSTEIN-BRISTOL, O. A. OESTERLE-BERN, TH. B. OSBORNE-NEW HAVEN, CONNECT., L. PINCUSSOHN-BERLIN, H. PRINGSHEIM-BERLIN, K. RASKE-BERLIN, B. v. REINBOLD-KOLOZSVÁR, BR. REWALD-BERLIN, A. ROLLETT-SCHWANHEIM, P. RONA-BERLIN, H. RUPE-BASEL, FR. SAMUELY-FREIBURG I. B., H. SCHEIBLER-BERLIN, J. SCHMID-BRESLAU, J. SCHMIDT-STUTTGART, E. SCHMITZ-FRANKFURT A. M., M. SIEGFRIED-LEIPZIG, E. STRAUSS-FRANKFURT A. M., A. THIELE-BERLIN, G. TRIER-ZÜRICH, W. WEICHARDT-ERLANGEN, R. WILLSTÄTTER-ZÜRICH, A. WINDAUS-FREIBURG I. B., E. WINTERSTEIN-ZÜRICH, E. WITTE-BERLIN, G. ZEMPLÉN-SELMECZBÁNYA, E. ZUNZ-BRÜSSEL

HERAUSGEGEBEN VON

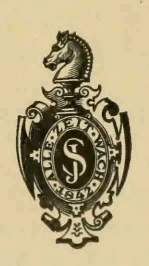
PROFESSOR DR. EMIL ABDERHALDEN

DIREKTOR DES PHYSIOLOG. INSTITUTES DER UNIVERSITÄT HALLE a. S.

VII. BAND

GERBSTOFFE, FLECHTENSTOFFE, SAPONINE, BITTERSTOFFE, TERPENE, ÄTHERISCHE ÖLE, HARZE, KAUTSCHUK.





BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1912

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Die Gerbstoffe.

Von

M. Nierenstein-Bristol.

Definition: Als Gerbstoffe werden eine Reihe verschiedener organischer Verbindungen des Pflanzenreiches angesprochen; diesen kommen folgende gemeinsame Eigenschaften zu: Die adstringierende Wirkung auf die Schleimhaut, der zusammenziehende Geschmack, die Färbungen mit Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Alkaloiden und Kaliumbichromat. Die therapeutische[1]) Bedeutung der Gerbstoffe beruht auf dem adstringierenden Verhalten derselben. Bei zu großen Dosen verursachen sie Schleimhautentzündung. Auch das Gerben[2]) beruht zum Teil auf diesen wie auch das eiweißfällende Verhalten der Gerbstoffe. Für die Klassifikation[3]) der Gerbstoffe spielt die Eisenreaktion eine große Rolle: Pyrogallolgerbstoffe geben ein tiefes Blau, Pyrocatecholgerbstoffe dagegen eine grüne, zuweilen (bei Gemischen wie Eichengerbstoff) eine blaugrüne Färbung. Mit Bromwasser geben die Pyrocatecholgerbstoffe eine Fällung, dagegen sollen die Pyrogallolgerbstoffe keine Fällung liefern. Formaldehyd[4]), Schwefelammonium[5]), Diazobenzolchlorid[6]), das Kiliansche Digitalisreagens[7]), Natriumsuperoxyd[8]) und eine Reihe anderer Verbindungen sind für die Klassifikation der Gerbstoffe empfohlen worden. Bei der Kalischmelze liefern die Pyrogallolgerbstoffe Gallussäure, die Pyrocatecholgerbstoffe Protocatechusäure, Phenole (Resorcin und Phloroglucin) und aliphatische Säuren. Charakteristisch für die Pyrogallolgerbstoffe ist die sog. „Blume", die aus Ellagsäure besteht. (Vgl. Ellagsäure.) Die Pyrocatecholgerbstoffe wiederum liefern das sog. „Gerberrot" oder „Phlobophen"[9]), welche Oxydations- und Anhydrationsprodukte sind.

---

1) O. Schmiedeberg, Grundriß der Pharmakologie 5. Aufl. 1906. S. 370.

2) H. R. Procter, The principles of Leather Manufacture, London 1903; Leather Industries Laboratory Book, London 1908. — E. Stiasny, Chem.-Ztg. **31**, 1170 [1907]; Collegium **1908**, 117. — M. Nierenstein, Gerberei in Meyers Jahrbuch der Chemie **1905** usw.

3) H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book London [1908]. — J. Dekker, De Looistoffen **2**, 23 [1908]. — M. Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 996 [1909].

4) E. Stiasny, Der Gerber **30**, 187 [1905].

5) Philip, Collegium **1909**, 249.

6) Nierenstein, Collegium **1906**, 376. — Nierenstein u. Webster, Collegium **1907**, 116, 244.

7) A. Brissmoret, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 474 [1907].

8) E. Pinerua - Alvarez, Ann. chim. anal. appl. **12**, 9 [1907].

9) Stählen u. Hofstätter, Annalen d. Chemie **51**, 63 [1844]. — Döbreiner, Annales de Chim. et de Phys. [2] **24**, 335 [1823]. — Hesse, Annalen d. Chemie **109**, 343 [1859]. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **143**, 305 [1867]. — Grabowski, Annalen d. Chemie **142**, 274 [1867]. — Böttinger, Annalen d. Chemie **202**, 269 [1880]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1123 [1884]. — Tschirch, Chem. Centralbl. **1891**, I, 583. — Körner, Collegium **1904**, 214. — Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 85 [1891]. — Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4575 [1907]. — Nierenstein u. Webster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 80 [1908]; Collegium **1909**, 337. — Dekker, Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles **14**, II, 50 [1909]; De Looistoffen **2**, 99 [1908].

Darstellung:[1]) Verschiedene Extraktionsmittel wie Aceton, Alkohol, Essigäther usw. werden für die Darstellung der Gerbstoffe verwenedt. Wir haben bei jedem Gerbstoffe die betreffende Methode erwähnt, des weiteren sei auf die Fachliteratur verwiesen.

Analyse:[2]) I. Löwenthalsche Methode. Erforderlich ist: 1. Indigolösung, 30 g Indigocarmin in 1 l Wasser erhitzt und auf $KMnO_4$-Lösung gestellt. 2. Tanninlösung, 2 g reines Tannin in 1 l Wasser. 3. Chamäleonlösung, 10 g $KMnO_4$ in 6 l gelöst, ccm = 0,0020 g Tannin. Ausführung: 10—20 ccm Gerbstofflösung werden mit 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser vermischt und mit Chamäleon bis goldgelb titriert. II. Hautpulvermethoden beruhen auf der Adsorption von Gerbstoffen durch eigens für diese Zwecke bereitetes Hautpulver. Es sei hier auf die unten angeführte Literatur verwiesen.

Qualitativer[1]) **Nachweis.** Man vergleiche hierzu die unten angeführte Literatur.

Physiologische Eigenschaften:[2]) Die Gerbstoffe werden fast allgemein als „Endprodukte" des Stoffwechsels angesehen, doch wird ihnen u. a. auch die Funktion des Vehikels für den in den Pflanzen vorkommenden Zucker zugeschrieben. Des weiteren sei hier auf die unten angeführte Literatur verwiesen. Verhalten im tierischen Organismus vgl. Tannin.

---

[1]) H. Trimble, The Tannins, Bd. 2, Philadelphia 1892 u. 1894. — Griebel, Über den Kaffeegerbstoff. Inaug.-Diss. München 1903. — A. Mozeau de Tours, Le Maté. Paris 1903. — Vournassos, Le Tannin de la noix de galle, sa constitution. Paris 1903. — Reuchlin, Über Maté-Gerbstoff. Inaug.-Diss. München 1904. — Geschwender, Beiträge zur Gerbstofffrage. Inaug.-Diss. Erlangen 1906. — Gorter, Annalen d. Chemie **358**, 327 [1908]; **359**, 217 [1908]. — H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book. 2. Edit. London 1908. — J. Dekker, De Looistoffen **2**, [1908]; Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles **14**, II, 50 [1909]. — M. Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 996 [1909].

[2]) H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book. 2. Edit. London 1908. — S. R. Trotman, Leather Trades Chemistry. London 1909. — J. Dekker, De Looistoffen **2**, 150 [1908].

[3]) Andreasch, Der Gerber [1894]. — H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book. 2. Edit. London 1908. — S. R. Trotman, Leather Trades Chemistry. London 1908. — Parker u. Payne, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 650 [1904]. — Barker u. Russel, The Analyst **34**, 125 [1909]. — Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 576 [1905]. — M. Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 996 [1909]. — J. Dekker, De Looistoffen **2**, 27 [1908].

[4]) L. C. Terviranus, Physiologie der Gewächse **2**, 72 [1838]. — Rochleder, Chemie und Physiologie der Pflanzen. 1858. — A. de Bary, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane. Leipzig 1863. — Sachs, Handbuch der Experimentalphysiologie. Leipzig 1865. (Über die Bildung von Stärke aus Tannin, S. 361.) — Th. Schmieder, Über die Bedeutung der Gerbstoffe im Pflanzenreich. Inaug.-Diss. Kasan 1868. — J. Schell, Physiologische Rolle der Gerbstoffe. Inaug.-Diss. Kasan 1874. — Charbonnel-Salle, Recherches sur les rôles physiologique du Tannin. Thèse de Paris 1880. — Beijernick, Beobachtungen über die ersten Entwicklungsphasen einiger Cynipiden-Gallen. Amsterdam 1882. — J. Dufour, Études d'anatomie et physiologie végétales. Inaug.-Diss. Lausanne 1882. — W. Demter, Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Breslau 1883. — F. Kutscher, Über die Verwendung der Gerbsäure im Stoffwechsel der Pflanze. Inaug.-Diss. Göttingen 1883. — K. Wilke, Über die anatomischen Beziehungen des Gerbstoffes zu den Sekretbehältern der Pflanzen. Inaug.-Diss. Halle 1883. — P. Rulf, Über das Verhalten der Gerbsäure bei der Keimung der Pflanzen. Inaug.-Diss. Halle 1884. — S. H. Vines, Lectures on the physiology of plants. Cambridge 1886. — W. Zopf, Über die Gerbstoff- und Anthocyanbehälter der Fumariaceae und einiger anderer Pflanzen. Cassel 1886. — E. Henry, Repartition du tannin dans les diverses régions du bois de Chêne. Lyon 1888. — Horn, Beitrag zur Kenntnis des Protoplasmakörpers einiger Compositen. Inaug.-Diss. Göttingen 1888. — J. F. af Klercker, Studien über Gerbstoffvacuolen. Inaug.-Diss. Tübingen 1888. — Büsgen, Beobachtungen über das Verhalten von Gerbstoffen in Pflanzen. Jena 1889. — Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. Wien 1889. — Braemer, Les tannoïdes, introduction critique à l'histoire physiologique des tannins et des principes immédiats végétant, qui leur sont chimiquement alliés. Toulouse 1890. — R. Büttner, Über Gerbsäurereaktionen in der lebenden Pflanzenzelle. Inaug.-Diss. Erlangen 1890. — L. Daniel, Recherches anatomiques et physiologiques sur les bractées de l'involucre des Composées. Thèse de Paris 1890. — E. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. Berlin 1890. — K. Eckstein, Pflanzengallen und Gallentiere. Leipzig 1891. — W. Petzold, Die Verteilung des Gerbstoffes in den Zweigen und Blättern unserer Holzgewächse. Inaug.-Diss. Halle 1876. — E. Wagner, Über das Vorkommen und die Verteilung des Gerbstoffes bei den Crassulaceen. Inaug.-Diss. Göttingen 1887. — Hartig, Lehrbuch der Baumkrankheiten. Berlin 1882. — G. Mielke, Über die Stellung der Gerbstoffe im Stoffwechsel der Pflanzen. Hamburg 1893. — A. Mogoux, Recherches sur la production et la localisation du Tannin chez les fruits comestibles, fournis par la famille des Pomacées. Paris 1894. — A. B. Frank,

Barbitamaogerbsäure.[1])

Vorkommen: In der Rinde von Styphonodendron Barbitamao[2]).

Darstellung: Die Rinde wird mit Alkohol extrahiert, im Vakuum eingeengt, mit Wasser die Phlobaphene gefällt und über das Bleisalz gereinigt (Wilbuszewitcz).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes rotes Pulver. Die Elementaranalyse dreier verschiedener Präparate ergab: $C_{10}H_{11}O_4$, $C_9H_{11}O_3$ und $C_8H_{11}O_3$ (Wilbuszewitcz). Bei der Alkalischmelze entsteht Protocatechusäure und Phloroglucin (?), beim Kochen mit 2% Schwefelsäure: Gallussäure (?), Ellagsäure und Zucker (?). Das Phlobaphen der Gerbsäure soll $C_{14}H_{18}O_4$ (?) sein.

Catechin.[3])

Mol.-Gewicht 290.

Zusammensetzung: 62,06% C, 4,83% H.

$$C_{15}H_{14}O_6 .$$

```
      OH                    O
  HO/\              HO/\/\CH2
    |  |               |  |  |
    \/ —CH(OH)—        \/ —CH2
                       OH
```

Vorkommen: In Acacia-Catechu[4]), Ouroparia Gambir[5]), im Mahagoniholz[6]) und in einer Reihe anderer Pflanzen. In der Technik unterscheidet man: Echten Catechu und Gambir-

Die Krankheiten der Pflanzen. Breslau 1896. — Tschirch, Harze und Harzbehälter. Leipzig 1906. — G. Ellrodt, Über die Verteilung des Gerbstoffes. Inaug.-Diss. Würzburg 1903. — A. Goris, Recherches microchimiques sur quelques glucosides et quelques tannins végétaux. Thèse de Paris 1903. — R. Chemineau, Recherches microchimiques sur quelques glucosides. Thèse de Paris 1904. — P. Fischer, Über die Verteilung der Gerbstoffe in nichtoffiziellen Drogen. Inaug.-Diss. Würzburg 1904. — J. Moeller u. H. Thoms, Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie. Berlin 1906. — A. Tschirch, Archiv d. Pharmazie **245**, 380 [1907]. — B. Nikelewski, Untersuchungen über die Umwandlung einiger stickstofffreier Reservestoffe während der Winterperiode der Bäume. Inaug.-Diss. Leipzig 1905. — Trécul, Annales des Sciences naturelles, Bot. Sér. **4**, 378 [1865]; **5**, 283 [1867]; **9**, 274 [1868]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **6**, 1035 [1865]. — Kutscher, Flora **66**, 33 [1883]. — Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 587 [1905]. — H. Euler, Pflanzenchemie **1**, 94 [1908]; **3**, 222 [1909]. — L. E. Cavazza, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **26**, 59 [1909]. — Drabble u. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907].

[1]) Trommsdorf, Allgem. Journ. d. Chemie **3**, 111 [1804]. — Wilbuszewitcz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 349 [1886].

[2]) Päßler, Collegium **1906**, 142.

[3]) Bezüglich der Bruttoformel des Catechins vgl.: Granberg, Annalen d. Pharmazie **24**, 215 [1905]. — Zwenger, ib. **37**, 320 [1843]. — Hagen, ib. **37**, 336 [1844]. — Delfs, Pharmaz. Centralbl. **1846**, 604. — Neubauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 337 [1855]. — Kraut u. van Delden, ib. **128**, 285 [1863]. — Hlasiwetz, ib. **134**, 118 [1866]. — Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1879 [1878]. — Schützenberger u. Rack, Bulletin de la Soc. chim. de Paris **4**, 5 [1881]. — Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, 113 [1874]. — Liebermann u. Tauchert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 694 [1880]. — Etti, Monatshefte f. Chemie **2**, 547 [1881]. — A. G. Perkin u. Yoshitake, Journ. Chem. Soc. **81**, 1160 [1902] — v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1867 [1902]. — Clauser, ib. **36**, 101 [1903]. — Bezüglich der Konstitution des Catechins vgl. A. G. Perkin u. Yoshitake, l. c. v. Kostanecki u. Tambor, l. c. — Karnowski u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2408 [1902]. — v. Kostanecki u. Lampe, ib. **39**, 4007 [1906]. — Vgl. auch bezüglich der Bruttokonstitutionsformel des Catechins: H. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, **1**, 298 [Braunschweig 1900]; **2**, 81 [Braunschweig 1909] u. R. Krembs, Zur Kenntnis des Catechins, Inaug.-Diss. [Bern 1903]. — J. Dekker, De Looistoffen, **2**, 54 [1908].

[4]) Runge, Materien z. Physiol. [1821]. Vgl. Döbereiner, Journ. f. Chemie u. Physik (Schweigger) **61**, 378 [1831].

[5]) Wackenroder, Journ. f. prakt. Chemie **23**, 209 [1841]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 72 [1841].

[6]) Cazeneuve, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 828 [1875].

Catechu, hinzu kommen noch Bombay-Catechu, Bengal-Catechu (aus der Areca- oder Betelnuß) u. a. m.

Darstellung: 1. 100 g pulverisierte Würfelcatechu werden mit 100 g ausgeglühtem Quarzsand gemischt, im Soxhletapparat 15—18 Stunden extrahiert, der Äther wird abdestilliert und der sirupöse Rückstand mit Wasser verrieben, wobei 33 g Rohcatechin krystallinisch erhalten werden. Zwecks Reinigung löst man 50 g Rohcatechin in 200 ccm siedendem Wasser, filtriert und läßt erkalten, wobei Catechin auskrystallisiert. Auf dem Filter soll Quercetin zurückbleiben. Das Catechin wird aus Wasser nach Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 19—20 g [1]). 2. Fein gepulverte Würfelcatechu wird mit der zehnfachen Menge Essigäther ausgekocht, den Extrakt dampft man ein, löst den Rückstand in der zehnfachen Menge kochenden Wassers, filtriert und läßt das Catechin auskrystallisieren. Dieses wird wiederum in Wasser gelöst, mit Bleiazetat tropfenweise versetzt, bis kein gefärbter Niederschlag entsteht, das **farblose** Filtrat wird heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei nach dem Abfiltrieren das Catechin in guter Ausbeute krystallisiert. Zur weiteren Reinigung wird es zuerst aus 25% Alkohol umkrystallisiert, dann wird in 10 T. kochendem Essigäther aufgenommen, die Lösung mit 6 T. kochenden Benzols versetzt, mit Tierkohle behandelt und rasch filtriert [2]). Das so erhaltene Produkt hat die Formel $C_{15}H_{14}O_6 + 4\,H_2O$ [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose glänzende Nadeln, die nach dem Trocknen (100°) bei 140° sintern und bei 175—177° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther (lufttrocken), weniger in Äther, wenig in kaltem Wasser. Unlöslich in diesen Flüssigkeiten, wenn bei 100° getrocknet. Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung, dagegen Eisenchlorid und Natriumacetat ein tiefes Violett. Mit Fichtenholzspan und HCl Phloroglucinreaktion [4]). Bei der Kalischmelze entstehen **Protocatechusäure** und **Phloroglucin** [5]), bei vorsichtigem Schmelzen: **Brenzcatechin** und **Phloroglucin** [6]). Bei der Reduktion des Catechintetramethyläthers I (vgl. unten) mit Natrium und Alkohol und darauffolgender Methylierung mit Dimethylsulfat entsteht **2, 4, 6, 3′, 4′-Pentamethoxy-3-äthyldiphenylmethan II**

```
       OCH3                    O                          OCH3
                                                           |
CH3O/\          CH3O—/\/\CH2              CH3O/\   CH3O—/\—O·CH3
    |  |             |  |  |                    |  |        |  |
    \/ —CH·(OH)—\/ —CH2                         \/—CH2—\/—CH2·CH3
                    O·CH3                               O·CH3
              I                                  II
```

Der Cumorankern wird hierbei aufgespalten unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome, und das alkoholische Hydroxyl des Catechintetramethyläthers durch Wasserstoff ersetzt [7]).

Bei der Oxydation [8]) des Catechintetramethyläthers mit kalter Chromsäurelösung entsteht **Catechontrimethyläther**

```
                           O
          OCH3             ||  O
CH3O/\          CH3O/\/\CH2
    |  |             |  |  |
    \/—CH(OH)—\/—CH2
                     ||
                     O
```

[1]) Clauser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 102 [1903].

[2]) A. G. Perkin u. Yoshitake, Journ. Chem. Soc. **81**, 1160 [1902]. Vgl. auch Berzelius, Jahresbericht **14**, 235 [1837].

[3]) Dieser von A. G. Perkin u. Yoshitake (l. c.) aufgefundene Krystallwassergehalt wurde auch von v. Kostanecki u. Tambor (Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1867 [1902]) bestätigt. Die Angabe von Clauser (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 102 [1903], daß das über Schwefelsäure getrocknete Produkt, welches dabei $3\,H_2O$ verlor, bei 176°, das bei 100° getrocknete aber bei 210° schmilzt, hat sich nach den sehr genauen Versuchen von A. G. Perkin u. Yoshitake als unrichtig erwiesen. So ist auch Ettis Befund (Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 327 [1877]), daß das Catechin beim Erhitzen über 100° Konstitutionswasser verliere, ebenfalls unrichtig.

[4]) A. G. Perkin u. Yoshitake, Journ. Chem. Soc. **81**, 1160 [1902].

[5]) Kraut u. v. Delden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 285 [1863].

[6]) Etti, Monatshefte f. Chemie **2**, 547 [1881].

[7]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4007 [1906].

[8]) v. Kostanecki u. Tambor, l. c. u. v. Kostanecki u. Lampe, l. c.

Schmelzp. 210°, der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte **Veratrumsäure** liefert. Beim Nitrieren des Catechontrimethyläthers entsteht **Nitrocatechontrimethyläther** (v. Kostanecki)

OCH_3 O
CH_3O CH_3O — O
— CH(OH) — CH_2
NO_2 CH_2
O

Schmelzp. 141°, der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat **Nitroveratrumsäure** liefert. Catechintetramethyläther (s. unten) führt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat zu einem **Catechontetramethyläther** (v. Kostanecki)

O
OCH_3 O
CH_3O CH_3O — CH_2
CH CH_2
OCH_3 O

Trockene Destillation liefert **Brenzcatechin**[1]). Bei der Reduktion mit Phosphorjodid und Wasser entsteht ein Körper $C_{22}H_{22}O_8$ (?)[2]). Das Catechin liefert eine Reihe von Anhydriden[3]), von denen wahrscheinlich das erste Anhydrid $C_{21}H_{18}O_8$ (?) die **Catechugerbsäure** ist[4]).

Derivate: Catechintetramethyläther $C_{15}H_9O(OH)(O \cdot CH_3)_4$ beim Methylieren mit Dimethylsulfat, Schmelzp. 142—143° (v. Kostanecki und Mitarbeiter). **Acetylcatechintetramethyläther** $C_{15}H_9O(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)_4$, Schmelzp. 92—93° (v. Kostanecki und Mitarbeiter).

Pentaacetylcatechin $C_{15}H_9O(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$, Schmelzp. 124—125° (v. Kostanecki und Mitarbeiter).

Pentabenzoylcatechin $C_{15}H_9O(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_5$. 2 g Catechin werden in 20 g Pyridin gelöst und allmählich mit 23 g Benzoylchlorid versetzt. Das Produkt mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und zuerst aus Methylalkohol, dann aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Schmelzp. 151—153° (A. G. Perkin und Yoshitake).

Tetrabenzoylcatechin $C_{15}H_9O(OH)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_4$. Rhombische Prismen. Schmelzp. 171—172° (A. G. Perkin und Yoshitake).

Disazobenzolcatechin $C_{15}H_{12}O(OH)_5(N_2 \cdot C_6H_5)_2$. Lachsfarbige Nadeln aus Nitrobenzol und Essigsäure. Schmelzp. 193—195° (sintert bei 185° [A. G. Perkin und Yoshitake]).

Triacetyldisazobenzolcatechin $C_{15}H_{12}O(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3(N_2 \cdot C_6H_5)_2$. Orangerote Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 253—255° (A. G. Perkin und Yoshitake).

Monobromcatechin $C_{15}H_{13}BrO_6$. Schmelzp. 173—174° (v. Kostanecki und Tambor).

In den Mutterlaugen, die beim Umkrystallisieren des Rohcatechins abfallen, findet sich ein **höher schmelzendes Catechin** (A. G. Perkin und Yoshitake).

Darstellung: Durch Zusatz von Kochsalz wird zuerst eine braune klebrige Masse gefällt, dann wird mit Essigester extrahiert und der Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gering.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, schwach gelbliche Prismen, vom Schmelzp. 235—237°, die an der Luft getrocknet kein Krystallwasser enthalten. Die Alkalischmelze liefert: Phloroglucin, Protocatechusäure und Essigsäure (?).

Derivate: **Azobenzolderivat** $C_{15}H_{12}O_6(N_2 \cdot C_6H_5)_2$, glänzende orangerote Nadeln. Schmelzp. 215—217°. **Acetylazobenzolderivat** (?), Schmelzpunkt 250—253°.

---

[1]) Walkenroder, Journ. f. prakt. Chemie **23**, 209 [1841]. — Miller, Annalen d. Chemie **220**, 115 [1886].

[2]) Schützenberger u. Rack, Bulletin de la Soc. chim. de Paris **4**, 8 [1881].

[3]) Etti; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1879 [1878]; Monatshefte f. Chemie **2**, 548 [1881].

[4]) Berzelius, Jahresbericht **14**, 235 [1837]. — Neubauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 337 [1855]. — Etti, l. c.

Ein zweites Isomeres des Gambir-Catechins ist das Catechin aus Acacia-Catechu (A. G. Perkin und Yoshitake).

Darstellung: Das Catechin wird aus Gambir-Catechu gewonnen (vgl. oben Methode 2).

Physikalische und chemische Eigenschaften[1]): Farblose glänzende Nadeln, die an der Luft getrocknet folgende Konstitution haben: $C_{15}H_{14}O_6 + 3\,H_2O$. Bei 160° verliert es das Krystallwasser. Es sintert bei 140°, wird dann bei weiterem Erwärmen hart und schmilzt bei 204—205°. Die Alkalischmelze liefert **Phloroglucin** und **Protocatechusäure.** Oxydation des Acaciacatechintetramethyläthers (vgl. unten) liefert **Veratramsäure.** Bei der Oxydation mittels Ferricyankalium bei Gegenwart von Alkaliacetat entsteht ein orangerotes Pulver, vielleicht das korrespondierende **Catechon** (?).

Derivate: **Pentaacetylacaciacatechin** $C_{15}H_9O(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. Aus Alkohol und Aceton farblose Nadeln. Schmelzp. 158—160°.

Pentabenzoylacaciacatechin $C_{15}H_9O(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_5$, prachtvolle, prismatische Nadeln aus Alkohol und Aceton. Schmelzp. 181—183°.

Acaciacatechintetramethyläther $C_{15}H_{10}O_8(OH)(O \cdot CH_3)_4$, farblose Nadeln. Schmelzp. 152—154°.

Monoacetylacaciacatechintetramethyläther $C_{15}H_9O(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)_4$, lange Nadeln. Schmelzp. 135—137°.

Disazobenzolderivat $C_{15}H_7O(OH)_5(N_2 \cdot C_6H_5)_2$, lachsrote Nadeln. Schmelzp. 198—200°.

Triacetylderivat $C_{15}H_7O(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3\,N_2 \cdot (C_6\,H_5)_2$, orangerote Blättchen. Schmelzp. 198—200°.

Die Verschiedenheit der beiden isomeren Catechine ist aus der untenstehenden Tabelle leicht ersichtlich.

Catechin	Schmelzp.	Acaciacatechin	Schmelzp.
*Pentaacetyl	124—125°	Pentaacetyl	158—160°
Pentabenzoyl	151—153°	Pentabenzoyl	181—183°
Azobenzol	193—195°	Azobenzol	198—200°
Tetramethyläther	144—146°	Tetramethyläther	152—154°
*Acetyltetramethyläther . . .	92—93°	Acetyltetramethyläther . .	135—137°
Acetylazobenzol	253—255°	Acetylazobenzol	227—229°

* v. Kostanecki u. Tambor.

Mit dem Catechin noch verwandt ist wahrscheinlich **Cyanomaclurin** (vgl. dieses).

Chebulinsäure.

Mol.-Gewicht 566.

Zusammensetzung: 61,48% C, 4,58% H.

$$C_{29}H_{26}O_{12} \cdot 3\,H_2O\,.$$

Vorkommen: In den Myrobalanen[2]) (Terminalia Chebula) neben Ellagsäure und Tannin.

Darstellung: Durch Alkoholextraktion in der Kälte, mit Chlornatrium gefällt und mit Essigäther extrahiert.

[1]) Es läßt sich schwer entscheiden, ob dies Catechin von Perkin u. Yoshitake mit einem schon von früheren Forschern beschriebenen identisch ist. Gautier (Bulletin de la Soc. chim. **30**, 567 [1878] behauptet, Catechu enthalte drei Catechine a, b, c. Sein Catechin a schmilzt bei 204 bis 205°, enthält aber nur zwei Mol. Wasser. Zwenger (Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 320 [1841]) gibt 217° an, welcher Schmelzpunkt allerseits als unrichtig erwiesen worden ist, obwohl er fälschlicherweise in die Fachliteratur sich eingeschlichen hat. Perkin u. Yoshitake bemerken ausdrücklich, daß sie nie einen solchen Schmelzpunkt gefunden haben, sondern daß es mindestens drei Catechine gibt, und zwar zwei Gambir-Catechine vom Schmelzpunkt 175—177° u. 235—237° und ein Acaciacatechin vom Schmelzp. 204—205°.

[2]) Fridolin, Pharmaz. Zeitschr. (Rußland), Jahrg. 1884, 393, 409, 425 usw. — Adolphi, Chebulinsäure, ein Bestandteil der Myrobalanen. Inaug.-Diss. Dorpat 1893. — A. Fridolin, Vergleichende Untersuchungen über die Gerbstoffe der Nymphaea alba u. odora, Nuphaca luteum u. addena, Caesalpinia Coriaria, Terminalia Chebula u. Punica granatam. Inaug.-Diss. Dorpat 1884. Renatus Meyer, Über einige Bestandteile der Rinde von Terminalia Chebula Retz. Inaug.-Diss. Straßburg 1909.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine rhombische Krystalle aus Alkohol. Mit $FeCl_3$ schwarzblaue Färbung. Charakteristisches Olivengrün mit Ammoniumvanadat. Beim Kochen mit 20% Schwefelsäure, 70% Gallussäure. $[\alpha]_D = +60,5°$. Soll mit **Eutannin**[1]) identisch sein.

Derivate: Phenylhydrazin-Derivat, amorphes Pulver. Schmelzp. 142°.

Colatannin.[2])

Mol.-Gewicht 340.
Zusammensetzung: 56,47% C, 5,58% H.

$$C_{16}H_{20}O_8 .$$

Vorkommen: Frei und an Coffein gebunden in der Colanuß (Cola acuminata).

Darstellung: Alkoholextraktion, Fällen der Phlobaphene mit Wasser und Gewinnung des Gerbstoffes über das Pb-Salz und Zersetzen mit H_2S.

Milchfarbiges Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig. Unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Gibt mit Ferriacetat Grünfärbung. Beim Schmelzen mit Kali tritt Protocatechusäure auf. Beim Erhitzen auf 107—110° entsteht **Colatanninanhydrid I** $(C_{16}H_{19}O_7)_2O$, dieses gibt das **Tetrabromcolatanninanhydrid I** $(C_{16}H_{15}O_7Br_4)_2O$. Erhitzen auf 135—140° liefert **Colatanninanhydrid III** $(C_{16}H_{17}O_6)_2O$ [**Tetrabromcolatanninanhydrid III** $(C_{16}H_{13}O_6Br_4)_2O$], zweistündiges Erhitzen auf 155—160° gibt **Colatanninanhydrid IV** $C_{16}H_{16}O_6$ (**Tetrabromcolatanninanhydrid IV** $C_{16}H_{12}O_6Br_4$). Acetylderivate der Anhydride vgl. Knox und Prescot.

Derivate: Pentaacetylcolatannin $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)_5O_8$. Weißes Pulver. **Tribromcolatannin** $C_{16}H_{17}O_2Br_3$. Rotbraunes Pulver. Löslich in Alkohol. **Pentaacetyltribromcolatannin** $C_{16}H_{12}Br_3(C_2H_3O)_5O_8$. Durch Kochen von Tribromcolatannin mit Acetylchlorid unter Zusatz von Chloroformlösung. **Pentaacetyltetrabromcolatannin** $C_{16}H_{11}Br_4(C_2H_3O)_5O_8$. **Pentabromcolatannin** $C_{16}H_{15}O_8Br_5$ und **Hexabromcolatannin** (?).

Eichenrindengerbsäure.

Mol.-Gewicht 364 (?).
Zusammensetzung: 56,2% C, 4,7% H (?).

$$C_{17}H_{16}O_9 .$$

$$C_6H_3(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3COOH \text{ (?)}.$$

Vorausgeschickt sei, daß obige von Etti[3]) vorgeschlagene und soweit angenommene Formel für die Eichenrindengerbsäure noch weiterer Bestätigung bedarf. Folgende Bruttoformeln kommen noch in Betracht: $C_{14}H_{14}O_7$[4]), $C_{19}H_{16}O_{10}$[5]). Trimble[6]) erhielt bei der Verbrennung verschiedener Eichenrindengerbsäuren folgende Werte:

Quercus	Prinus	Coccinea	Tinctoria	Falcata	Palustris	Phellos	Alba	Robur	Semicarpifolia
C	59,69	58,58	58,87	58,95	61,26	57,67	61,19	59,77	60,15
H	5,06	4,97	4,97	5,04	5,06	5,06	5,15	5,14	5,19

Alle diese Gerbstoffe wurden nach der Trimbleschen Methode dargestellt[7]).

Vorkommen: In der Rinde verschiedener Quercus- und Castanopsisarten. Soll nach Rochleder[8]) mit Teegerbstoff identisch sein (vgl. diesen). Ellagsäure (vgl. diese) ist ein ständiger Begleiter der Eichengerbsäure.

---

[1]) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 330 [1905].

[2]) Knox u. Prescot, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 34 [1898]. Vgl. auch Dekker, De Looistoffen, **2**, 135, Amsterdam [1908] u. G. Heckel, Les Kolas Africain [1893].

[3]) Etti, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien **81** (II), 495 [1880]; Monatshefte f. Chemie **1**, 262 [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1820 [1884]; Monatshefte f. Chemie **10**, 647 [1889].

[4]) Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 270 [1882].

[5]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1598 [1881]; **16**, 2710 [1883].

[6]) Trimble, The Tannins, Vol. II [Philadelphia 1892—94].

[7]) E. Abderhalden, Handb. d. Biochem. Arbeitsmethoden, **2**, 996 [1909] (Nierenstein).

[8]) Rochleder, Annalen d. Chemie **202**, 270 [1880].

Darstellung: Das beste Verfahren ist die Darstellung nach dem von Trimble verbesserten Ettischen Verfahren, oder nach der Trimbleschen Acetonmethode.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rötlichweißes Pulver. Trimble hat die Gerbsäure aus **Quercus alba** als weißes Pulver erhalten. 100 T. Wasser lösen 0,6 T. der Säure. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwerer in Essigäther, unlöslich in Benzol. Bleiacetat gibt einen weißlichgelben Niederschlag (bei Gegenwart von Phlobaphen rötlichgelb). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung dunkelblau. Es sei noch erwähnt, daß auch die Eisenchloridlösung grünfärbende Eichenrindengerbsäuren vorkommen sollen, doch könnten diese dem Holze entstammen (vgl. Eichenholzgerbsäuren). Von Interesse ist auch, daß *Polyporus igniarius* Fr. und *Polyporus velutinus* Pers. der Eiche einen bläuenden Gerbstoff entziehen, während man aus *Collybia crassipes* Schaeff[1]) eine grünende Eichenrindengerbsäure nachweisen kann. Die Gerbsäurelösung fällt Gelatine. — Zerfällt beim Kochen mit Säure und Natriumcarbonat — nicht aber durch Emulsin — in Zucker und Eichenrot (Böttinger). Der sirupartige Zucker soll die Formel $C_{12}H_{18}O_9$ haben[2]), nach Böttinger ist er **Glucose.** Er soll nach längerem Stehen **Quercit** in Krystallen abscheiden (Böttinger).

Beim Kochen mit Schwefelsäure (1 : 20) entsteht das Phlobaphen $C_{34}H_{26}O_{15}$ (Böttinger), mit H_2SO_4 (1 : 6) auf 150—140° Gallussäure und beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Methylchlorid. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protocatechusäure, Brenzcatechin und Phloroglucin. (Dieses steht keinesfalls mit der Ettischen Anschauung im Einklang!) Natriumamalgam liefert **Hydroquercinsäure** $C_{15}H_{16}O_6 + 2\,H_2O$ (Böttinger)[3]), **Hydroquergalsäure** $C_{14}H_{14}O_6$ und **Lagsäure** $C_4H_4O_3$ (Böttinger). All diese Produkte sind von zweifelhafter Existenz.

Nach Etti[4]) ist die Eichengerbsäure kein Glucosid. Bei 110° entspricht sie der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ und geht bei 130—140° in $C_{34}H_{28}O_{16}$ über. (Wie ein solcher Vorgang mit der von Etti vorgeschlagenen Formel im Einklang steht, ist sehr fraglich.) Der Zucker soll nach ihm frei in der Rinde sein, so auch der Quercit. Auch Löwe[5]) nimmt an, daß die Eichenrindengerbsäure kein Glucosid sei.

Derivate: Folgende Anhydride resp. Phlobaphene der Eichenrindengerbsäure sollen existieren: $C_{28}H_{30}O_{15}$, $C_{28}H_{28}O_{14}$, $C_{28}H_{24}O_{12}$ (Löwe)[5]), $C_{34}H_{30}O_{17}$ (Etti)[6]), $C_{14}H_{10}O_6$ [Grabowski[7]), Oser[8]), Böttinger[9])].

Dieses **Eichenrot (Eichenphlobaphen)** $C_{14}H_{10}O_6$ ist ein rötliches Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Unlöslich in Natriumcarbonat, dagegen in Alkalien, die alkalische Lösung absorbiert Sauerstoff. Alkalischmelze liefert Protocatechusäure, Essigsäure und Phloroglucin (?). Hoppe[10]) erteilt dem Eichenrot die Formel $C_{36}H_{24}O_{12}$. Beim Erhitzen mit Kali auf 240° erhielt er Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und Hymatomelansäure ($C_{26}H_{20}O_9$). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht **Pyrogallolanhydrid** (?) (vgl. dieses). Liefert $C_{38}H_{20}O_{17}K_6$, löslich in Wasser. Beim Bromieren der alkalischen Lösung entsteht **Hexabromeichenrindenrot** $C_{38}H_{20}Br_6O_{17}$ (Böttinger), das beim Acetylieren ein **Heptaacetylderivat** $C_{38}H_{13}Br_6O_{17}(C_2H_3O)_7$ liefert (Böttinger). Beim Erhitzen des Hexabromderivates mit Brom auf 50° im Rohr entsteht **Dekabromeichenrindenrot** $C_{38}H_{16}B_{210}O_{12}$ (Böttinger), das bei 60° HBr verliert. Das Eichenrindenrot liefert ein **Triacetyleichenrindenrot** $C_{14}H_7O_6(C_2H_3O)_3$, ähnelt dem Phlobaphen und **Tribenzoyleichenrindenrot** $C_{14}H_7O_6(C_7H_5O)_3$ (Böttinger), **Dibromeichenrindengerbsäure** $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$ (Böttinger) beim Versetzen von einer wässerigen Gerbstofflösung mit Brom. Gelbes amorphes Pulver. Verliert kein Brom beim Kochen mit Alkalien. Sehr wenig löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Essigäther. In alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin verseift, entsteht ein Körper $C_{19}H_{15}Br_2NO_{10}$.

---

[1]) Vgl. J. Zellner, Chemie d. höheren Pilze, S. 136, 137 [1907] (Nierenstein).

[2]) Grabowski, Annalen d. Chemie **145**, 2 [1861].

[3]) Böttinger, Annalen d. Chemie **263**, 121 [1892].

[4]) Etti, Monatshefte f. Chemie **4**, 517 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1826 [1881].

[5]) Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 270 [1882].

[6]) Etti, Monatshefte f. Chemie **1**, 268 [1881].

[7]) Grabowski, Annalen d. Chemie **145**, 3 [1861].

[8]) Oser, Jahresberichte üb. d. Fortschritte d. Chemie **27**, 903 [1876].

[9]) Böttinger, Annalen d. Chemie **202**, 270 [1880]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 21710 [1883].

[10]) Hoppe, Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 89 [1891].

Pentacetylderivat $C_{29}H_{24}Br_2O_{15} = C_{19}H_9Br_2O_{10}(C_2H_3O)_5$, hellbraunes Pulver, unlöslich in kaltem Alkohol und kalter verdünnter Sodalösung (Böttinger).

Tetrabromdihydroeichenrindengerbsäure $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$ aus Dibromeichenrindengerbsäure in $CHCl_3$ verteilt, mit Brom übergossen. Ziegelrot. Liefert ein **Pentaacetylderivat** $C_{19}H_5Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$.

Ellagengerbsäure.[1]

Mol.-Gewicht 338.
Zusammensetzung: 49,70% C, 2,96% H.

$$C_{14}H_{10}O_{10}.$$

Vorkommen: Neben Gallussäure, Tannin und Ellagsäure in den Divi-Divi-Schoten[2]), Myrobalanen[2]), Algarobilla[3]), Kastanienholzextrakt[4]), in Polygonum bistrata[5]) und verschiedenen anderen Pflanzen.

Darstellung: Man zieht Divi-Divi-Schoten mit kaltem Weingeist aus, destilliert den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und fällt die filtrierte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird mit einem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung und Wasser behandelt und die Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Pulver, leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110° in **Ellagsäure** $C_{14}H_6O_8$ (vgl. diese) über. **Pentaacetylderivat** (?). Graues Pulver.

Ellagsäure = Tetraoxydiphenyldimethylolid.[6]

Mol.-Gewicht 302.
Zusammensetzung: 55,62% C, 1,98% H.

$$C_{14}H_6O_8$$

```
           —CO    O
      / \  ————————         OH

 HO   \ /  —O — CO—         OH
    OH
```

Vorkommen: Die Ellagsäure wurde zuerst in den Galläpfeln[7]) aufgefunden und später in den Benzoaren persischer Ziegen nachgewiesen[8]). (Braconnots Ellagsäure ist identisch mit Wöhlers Benzoarsäure.) So wurde sie auch aus den Beuteln von Castareum canadense erhalten[9]). Sehr verbreitet ist die Ellagsäure im Pflanzenreiche und ist sie ein ständiger Begleiter der sog. Pyrogallolgerbstoffe, deren „Blume" im wesentlichen aus Ellagsäure besteht[10]). Eichenrinde[11]), die Rinde von Abies excelsa[12]), Divi-Divi[2]), Myrobolanen[2]), Algarobilla[13]),

---

[1]) Bezüglich Konstitution der Ellagengerbsäure vgl. A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1432 [1905].
[2]) Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 40 [1876].
[3]) Zölffel, Privatmitteilung Beilstein, **2**, 2085.
[4]) Trimble u. Peacock, American Chemical Journal **15**, 344 [1893].
[5]) Bjolobischsky, Pharmac. Journ. **22**, 3 [1900].
[6]) Vgl. Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 212 [1903]. — A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1420 [1905] u. auch Rupe, Die Chemie d. natürl. Farbstoffe **2**, 167, 169 [1909].
[7]) Chevreuil, Annales de Chim. et de Phys. [2] **9**, 329 [1828]. — Braconnot, daselbst 187. Letzterer wählte die Bezeichnung „Ellag", das Revers von „Galle".
[8]) Merklein u. Wöhler, Annalen d. Chemie **55**, 129 [1845]. Allem Anschein nach hat schon Berthollet die Säure in Händen gehabt. Mémoirs d'Arcucil **2**, 448 [1809].
[9]) Wöhler, Annalen d. Chemie **67**, 361 [1848].
[10]) Nierenstein, Chem.-Ztg. **1909**, 87.
[11]) Etti, Monatshefte f. Chemie **1**, 226 [1880]. — Jadlicka findet, daß Eichenholzextrakt keine Ellagsäure liefert (Privatmitteilung). Vgl. auch Nierenstein, l. c.
[12]) Strohmer, Monatshefte f. Chemie **2**, 539 [1881].
[13]) Zölffel, Privatmitteilung Beilstein, **2**, 2085. Vgl. Nierenstein, Collegium **1905**, 21.

Granatwurzelrinde[1]), das Holz von Quebracho colorado[2]), die Blätter von Arctostaplylos Uva Ursa[3]), von Haematoxylon campechianum[4]), Coriaria myrtifolia[3]), die Früchte von Caesalpinia digyna[5]), die Rinde von Terminalia catappa[5]) und auch der Himbeersaft (Rubus Idaeus)[6]) liefern Ellagsäure. In der Pflanze existiert diese wahrscheinlich als Ellagengerbsäure[7]) oder Ellagsäureglucosid[8]). Wiederum scheint es sehr wahrscheinlich, daß sie durch oxydative Vorgänge über Luteosäure (vgl. diese) aus dem Tannin gebildet wird[9]).

Bildung: 1. Beim Kochen von Gallussäure (10%) mit Arsensäure und Erwärmen der eingetrockneten Masse auf 160°[10]), 2. Erwärmen von Gallussäureestern mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung[11]) scheidet sich das saure Natriumsalz $C_{14}H_{15}O_8Na + H_2O$ aus; diese Bildung wird durch lebhaften Luftstrom begünstigt. Ähnlich verhalten sich auch Natrium- und Ammoniumcarbonat. 3. 10 g Gallussäure in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst, werden mit 5 ccm Schwefelsäure behandelt und allmählich 10 g feingepulvertes Kaliumpersulfat hinzugefügt. Nachdem die lebhafte Reaktion sich gemäßigt hat, erhitzt man gelinde und gießt in Wasser, wobei die Ellagsäure als sandiger Niederschlag ausfällt[8]). Tannin liefert auch unter denselben Arbeitsbedingungen Ellagsäure[12]). 5. Man erhält auch die Säure beim Kochen von Tannin mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei sich auch Luteosäure bildet[13]). 6. Gute Ausbeute soll folgende Arbeitsmethode liefern: 10 g Gallussäureester werden mit 25 ccm Ammoniak und 175 ccm Wasser beschüttet; es tritt zuerst Lösung ein, dann scheidet sich beim Einleiten von Luft ellagsaures Ammonium aus. Das Einleiten von Luft soll zwei Tage dauern. Tannin (100 g) mit Ammoniak (250 ccm) und Wasser (1750 ccm) soll unter Lufteinleiten Ellagsäure in 20proz. Ausbeute geben[14]). 7. Oxydiert man Gallussäure in konz. Schwefelsäure gelöst mit Natriumnitrit, so soll man 60% Ellagsäure erhalten können[15]). 8. 150 g Tannin werden in $2^1/_2$ l Alkohol gelöst und mit 150 ccm KOH von 30° B. (2 Mol. KOH für je 1 Mol. Tannin $C_{14}H_{10}O_9$) versetzt. Nach 5 Tagen scheidet sich das Kaliumsalz in reichlicher Menge aus. Durch Auflösen in Wasser, Abkühlen und Ansäuren mit HCl wird dann die Ellagsäure gewonnen. Ausbeute 50% des angewandten Tannins[16]).

Darstellung: Aus Benzoaren[17]) gewinnt man die Ellagsäure, indem man die Steine von der Kernmasse befreit, fein verreibt und das Pulver in einem luftdicht schließenden und ganz ausgefüllten Apparat mit einer mäßig starken Lösung von Kalilauge übergießt und bis zum Auflösen des Pulvers bewegt. Erwärmen muß unbedingt vermieden werden, weil dieses die Ellagsäure verändern soll (?). Die safrangelbe Lösung wird vom Bodensatz getrennt und das neutrale Kaliumsalz durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Das Kaliumsalz wird durch Umkrystallisieren gereinigt und mit Salzsäure die Ellagsäure gefällt. Aus den verschiedenen Rinden und Früchten isoliert man die Ellagsäure, indem man diese entweder mit Alkohol[7]), Wasser oder Pyridin[18]) heiß extrahiert. Der Alkoholabzug wird mit Äther und Essigäther ausgeschüttelt, worauf der alkoholische Rückstand die Ellagsäure in Form eines weißlich-gelben krystallinischen Niederschlags absetzt. Den wässerigen Extrakt versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, kocht für 1—2 Stunden und läßt für einige Tage stehen. Der Pyridinauszug wiederum wird mit Wasser stark verdünnt, scharf aufgekocht und stehen

---

1) Rembold, Annalen d. Chemie **143**, 288 [1867].

2) A. G. Perkin u. Gunnel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1307 [1896]. Das Vorkommen von Ellagsäure in dem Holze ist auffallend und kann es sich hier, besonders da Perkin nur kleine Mengen Ellagsäure in Händen hatte, um ein Produkt, das der stellenweise anhaftenden Rinde entstammen dürfte, handeln (Nierenstein).

3) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 424 [1900].

4) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1137 [1897].

5) Nierenstein, Chem.-Ztg. **1909**, 87.

6) Kunz-Krause u. Schweissinger, 79. Versammlung Deutsch. Naturforscher u. Ärzte in Dresden 1907; vgl. Pharmaz. Praxis **6**, 336 [1907].

7) Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 40 [1876].

8) A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1420 [1905].

9) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3015 [1908].

10) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1533 [1879].

11) Ernst u. Zwenger, Annalen d. Chemie **159**, 32 [1871].

12) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3015 [1908]; **42**, 353 [1909].

13) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907].

14) Herzig u. v. Brouneck, Monatshefte f. Chemie **29**, [1908].

15) Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe, **2**, 162 [1909].

16) P. Sisley, Bulletin de la Soc. chim. de France [4] **5**, 727—50 [1909].

17) Merklin u. Wöhler, Annalen d. Chemie **55**, 129 [1845].

18) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 353 [1909].

gelassen. Die so erhaltene Ellagsäure wird entweder durch Acetylieren und Verseifen oder durch Krystallisation aus Pyridin gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelblich gefärbtes Pulver, das unter 360° teilweise unter Zersetzung sublimiert, aber nicht schmilzt. Spez. Gewicht = 1,667 bei 18°[1]). In Wasser ist die Säure fast unlöslich, kaum in Alkohol, dagegen in einem großen Überschuß von Pyridin. Für Ellagsäure charakteristisch ist die Griessmeyersche Reaktion: das **trockene** Produkt wird mit Salpetersäure versetzt, wobei beim Verdünnen mit Wasser ein schönes Himbeerrot auftritt. Die Ellagsäure krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, die sie bei 128°[2]), nach anderen Angaben bei 180° verlieren soll[3]). Beim Krystallisieren aus Pyridin scheidet sich das Doppelsalz aus, doch genügt längeres Erwärmen im Trockenschrank, wobei das Pyridin entweicht und chemisch reine Ellagsäure zurückbleibt. Ellagsäure löst sich in Kalilauge mit tiefgelber Farbe. Die Lösung färbt sich an der Luft rotgelb und scheidet schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium aus $K_2C_{12}H_4O_7$[1]). Übergießt man Ellagsäure mit Eisenchlorid, so färbt sie sich sogleich grünlich, dann tiefgrün und bildet beim Erwärmen eine schwarzblaue, tintenähnliche Flüssigkeit. Ellagsäure zieht auf Beizen, besonders gut auf Chrombeize. Auf chromierte Wolle erhält man ein kräftiges Olivengrün von großer Lichtechtheit, auf Eisenbeize ein unbedeutendes Schwarz.

Spaltungsprodukte: 1. Beim Lösen in Kalilauge und Durchleiten von Luft bildet sich **glaukomelansaures Kalium** $K_2C_{12}H_4O_7$. 2. Kocht man Ellagsäure mit konz. Kalilauge, so soll sich Hexaoxybiphenylenketon[4]) $C_{13}H_8O_7$ bilden, mit Sicherheit ist aber nur **Pentaoxybiphenylmethylolid** $C_{13}H_8O_7$[5])

```
         ——CO — O——
        /          \  OH
   HO     OH          OH
        OH
```

nachgewiesen. Dasselbe entsteht auch aus Luteosäure (vgl. diese) beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Natriumcarbonat (Nierenstein). Lange seidenartige Nädelchen aus Wasser, die nicht unter 360° schmelzen. **Pentaacetyloxybiphenylmethylolid** $C_{13}H_3O_7(C_2H_3O)_5$, kleine Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 224—226°. **Pentabenzoyloxybiphenylmethylolid** $C_{13}H_3O_2(C_7H_5O)_5$. Kleine Plättchen aus Nitrobenzol und Alkohol. Schmelzp. 257—259° (Perkin und Nierenstein), 260—262° (Nierenstein), 259—262° (Nierenstein). 3. Behandelt man Ellagsäure mit Natriumamalgam, so sollen **γ-Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_4(OH)_6$, drei verschiedene **Rufohydroellagsäuren** $C_{14}H_{10}O_6$, $C_{14}H_{10}O_9$ und $C_{14}H_{10}O_7$ und **Glaukohydroellagsäure** entstehen[2]). Letztere existiert nicht, da sie sich, wie neuere Arbeiten lehrten, als **Pentaoxybiphenylmethylolid** $C_{13}H_8O_7$[6]) (siehe oben) erwiesen hat. 4. Schmilzt man Ellagsäure mit Ätzkali, so entsteht **γ-Hexadiphenyl** und mit Ätznatron neben letzterem mehr **γ-Hexaoxybiphenyl**[4]). 5. Mit Zinkstaub destilliert liefert Ellagsäure **Flouren**[7]), **Diphenyl** und **Dibiphenylenäthan.** 6. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht **Rufigallussäure** $(OH)_3C_6H \cdot (CO)_2CH(OH)_3$ (vgl. Gallussäure) (?).

Derivate: Tetraacetylellagsäure $C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$ sintert bei 335°, schmilzt bei 343—346°. **Monomethylellagsäure** $C_{14}H_5O_7(OCH_3)$ zersetzt sich, ohne zu schmelzen, auf dem Platinblech. **Monomethylellagsäurediacetat** $C_{14}H_3O_7(OCH_3)(C_2H_3O_2)_2$ schmilzt auf dem Platinblech. **Dimethylellagsäure** $C_{14}H_4O_6(OCH_3)_2$, krystallinisches Pulver, schmilzt auf dem Platinblech, ganz indifferent gegen Eisenchlorid. **Tetramethylellagsäure** $C_{14}H_2O_4(OCH_3)_4$, in Alkali unlöslich, dagegen in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. Bei 310° verändert sich die Substanz noch nicht.

Herzig und Polack[8]) gelang es, mittels durchgreifender Methylierung die Tetramethylgallussäure aufzuspalten. Sie wurde mit der gleichen Gewichtsmenge und 50% mehr Jod-

[1]) Merklin u. Wöhler, Annalen d. Chemie **55**, 129 [1845].
[2]) Rembold, Annalen d. Chemie **143**, 288 [1867].
[3]) Schiff, Annalen d. Chemie **170**, 43 [1876].
[4]) Barth u. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1242 [1879].
[5]) A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 4120 [1905].
[6]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1649 [1908].
[7]) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 212 [1903].
[8]) Herzig u. Polack, Monatshefte f. Chemie **25**, 603 [1905]; Annalen d. Chemie **351**, 24 [1907]; Festschrift f. Ad. Lieben, S. 150; Monatshefte f. Chemie **29**, 263 [1908]. — Herzig u. Tscherne, Monatshefte f. Chemie **26**, 1139 [1906] u. **29**, 281 [1908]. — Herzig u. Epstein, Monatshefte f. Chemie **29**, 661 [1908].

methyl als berechnet durch 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es sei hier auf das Original verwiesen. Sie erhielten so:

Diphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8 hexamethoxy-5, 10-dicarbonsäuremethylester I $C_{12}H_2(OCH_3)_6 \cdot (COOCH_3)_2$, Schmelzp. 109—111°, **Diphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-dicarbonsäure II** $C_{12}H_2(OCH_3)_6(COOH)_2$, Schmelzp. 238—240°, **Diphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure III** $C_{13}H_2O_2(OCH_3)_5COOCH_3$, Schmelzp. 187—189° und **Diphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-1-hydroxy-5, 10-dicarbonsäure IV** $C_{12}H(OCH_3)_5(COOH)_2$, Schmelzp. 200—203°.

$COOCH_3$ OCH_3 OCH_3
CH_3O— —OCH_3
CH_3O OCH_3 $COOCH_3$
I

COOH OCH_3 OCH_3
CH_3O— —OCH_3
CH_3O OCH_3 COOH
II

CO—O OCH_3
CH_3O— —OCH_3
CH_3O OCH_3 $COOCH_3$
III

COOH HO OCH_3
CH_3O OCH_3
CH_3O OCH_3 COOH
IV

Neben der Ellagsäure sind auch hydroxylärmere wie hydroxylreichere Ellagsäuren[1]) synthetisch dargestellt worden und zwar:

1. **Catellagsäure** $C_{14}H_6O_6$

— O — CO
HO—
— CO O —
OH

bei der Oxydation von Protocatechusäure mittels Kaliumpersulfat in konz. Schwefelsäure (Perkin und Nierenstein a. a. o.), diese ist wahrscheinlich identisch mit der Catellagsäure Schiffs[2]). Catellagsäure entsteht auch bei der Oxydation von p-Oxybenzoesäure. Farblose Nädelchen, die aus Pyridin krystallisieren. Schmilzt nicht unter 360°, sublimiert dagegen. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Fluoren.

Diacetylcatellagsäure $C_{14}H_4O_6(C_2H_3O)_2$, Prismen, Schmelzp. 322—324° (A. G. Perkin und Nierenstein a. a. O.). Bei der Alkalischmelze entsteht eine Dioxymethylolidcarbonsäure

—CO—O—
HO
COOH
OH

(A. G. Perkin und Nierenstein).

Schmelzp. 305—306°, das Diacetyl schmilzt bei 194—196°.

2. **Metellagsäure** $C_{14}H_6O_5$

-CO O—
-O—CO
OH

entsteht aus Metoxybenzoesäure (A. G. Perkin und Nierenstein). Krystallisiert aus Essigsäure in kleinen Nadeln. Schmelzp. 273—276° und liefert bei der Zinkstaubdestillation Fluoren. **Monoacetylmetellagsäure** $C_{14}H_5O_5(C_2H_3O)$. Kleine Blättchen. Schmelzp. 269—271° (Perkin und Nierenstein).

---

[1]) A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1412 [1905]. — A. G. Perkin u. F. M. Perkin, Proc. Chem. Soc. **21**, 212 [1905]. — A. G. Perkin, ibid. **22**, 114 [1906] u. **22**, 114 [1906]. — Herzig u. Polack, Monatshefte f. Chemie **29**, 263 [1908].

[2]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 33 [1879].

3. **Flavellagsäure** $C_{14}H_6O_9$

[Strukturformel: CO — O, O — CO; HO, OH, OH, OH, OH, OH]

entsteht bei der Oxydation von Gallussäure in konz. Schwefelsäure und Kaliumpersulfat. Aus Pyridin prismatische Nadeln, die nicht unter 360° schmelzen, Zinkstaubdestillation liefert Fluoren (A. G. Perkin).

Pentaacetylflavellagsäure $C_{14}HO_9(C_2H_3O)_5$. Farblose Nadeln, Schmelzp. 317—319°.

Pentabenzoylellagsäure $C_{14}HO_9(C_2H_5O)_5$. Prismatische Nadeln, Schmelzp. 287—289°.

Beim Kochen mit Alkali bildet Flavellagsäure **Hexaoxy-biphenylmethylolid** $C_{13}H_8O_8$ (A. G. Perkin),

[Strukturformel: CO O; HO, OH, OH, OH, OH, OH]

das in farblosen Nadeln mit einem Mol. H_2O aus Wasser krystallisiert.

Hexaacetyl-oxy-biphenylmethylolid. Kleine Nädelchen aus Alkohol, Schmelzp. 232 bis 234°.

Hexabenzoyloxy-biphenylmethylolid. Perlmutterglänzende Blättchen aus Essigsäure und Alkohol, Schmelzp. 261—263°.

Filixgerbsäure.[1])

$C_{41}H_{36}NO_{18}$ (?).

Vorkommen: In den Farnwurzeln (Aspidium Filix Mas).

Darstellung: 1. Der wässerige Dekokt wird mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt. 2. Man löst Filixextrakt in der fünffachen Menge 10proz. Alkohol, versetzt das erhaltene Filtrat mit Bleizucker bis zur beginnenden Färbung und filtriert. Dann fällt man das Filtrat mit Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag mit H_2S. Das alkoholische Filtrat wird langsam eingeengt, wobei sich die Filixgerbsäure $C_{76}H_{61}O_{30}N_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 + H_2O$ (?) abscheidet[2]). 3. Man extrahiert die Wurzeln mit abs. Alkohol und fällt mit Äther, hierbei erhält die Filixgerbsäure $C_{41}H_{36}NO_{18}$ [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen mit Calciumoxyd entsteht **Pyrrol.** Beim Erwärmen auf 125° entsteht **Proto-Felixgerbsäure** $C_{41}H_{44}NO_{22}$.

Derivate: **Äthyläther**[2]) $C_{78}H_{66}O_{31}N_2$; **Tribenzoylfelixgerbsäure**[2]) $C_{103}H_{88}O_{41}N_2$; **Chlorderivat**[2]) $C_{76}H_{48}O_{30}N_2Cl_{12}$; **Bromderivate** $C_{82}H_{64}O_{38}N_2Br_{12}$[2]) und $C_{41}H_{36}Br_{28}NO_{18}$[3]) sollen existieren.

Filixgerbsäure gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure **Filixrot**[4]) $C_{26}H_{18}O_{12}$.

Fraxinusgerbsäure.[5])

$C_{26}H_{32}O_{14}$ (?).

Vorkommen: In den Blättern von Fraxinus excelsior L.

Darstellung: Der wässerige Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit heißer Essigsäure (10%) extrahiert (hierbei soll vom mitgefällten apfelsauren Blei getrennt werden). Die essigsaure Lösung wird mit NH_3 gefällt. Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und nochmals mit NH_3 gefällt.

[1]) Luck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 119 [1845]. — Bock, Archiv d. Pharmazie (2) **65**, 257 [1852]. — Luck, Vierteljahresschr. d. Chemie **1**, 79 [1851]. Vgl. Chem. Centralbl. **1**, 657 [1851]. — Malin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 276 [1866]. — Reich, Archiv d. Pharmazie **238**, 648 [1900]. — Wollenweber, Archiv d. Pharmazie **244**, 466 [1906].

[2]) Reich, Archiv d. Pharmazie **238**, 648 [1900].

[3]) Wollenweber, Archiv d. Pharmazie **244**, 466 [1906].

[4]) Malin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 276 [1866].

[5]) Ginth u. Reinitzer, Monatshefte f. Chemie **3**, 752 [1883].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbbraune amorphe Masse. Löst sich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Chloroform usw. Gibt mit $FeCl_3$ einen dunkelgrünen Niederschlag. Beim Erhitzen auf 120° entsteht das in Alkohol unlösliche Anhydrid $C_{26}H_{30}O_{13}$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Chinon. Bildet aus schwach alkalischer Lösung $C_{63}H_{72}O_{27}$ (?). [Diese Verbindung gibt ein **Benzoylderivat** $C_{63}H_{66}O_{27}(C_7H_5O)_6$]. Neben der Fraxinusgerbsäure ist eine zweite Gerbsäure $C_{26}H_{32}O_{16}$ bei der Alkoholextraktion isoliert worden.

Derivate: Acetyl-Fraxinusgerbsäure $C_{26}H_{28}O_{14}(C_2H_3O)_4$. — **Benzoyl-Fraxinusgerbsäure** $C_{26}H_{28}O_{14}(C_7H_5O)_4$. — **Tribrom-Fraxinusgerbsäure** $C_{26}H_{29}Br_3O_{14}$. — **Tetraacetyltribrom-Fraxinusgerbsäure** $C_{26}H_{25}Br_3O_{14}(C_2H_3O)_4$.

Gallussäure.

Mol.-Gewicht 170.

Zusammensetzung: 49,41% C, 3,53% H.

$$C_7H_6O_5.$$

```
      COOH
      /\
     |  |
  HO \/ OH
      OH
```

Vorkommen: Im Sumach[1]), Dividivi[1]), Algorabilla[2]), Myrobalenen[3]), in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi[4]), im Tee[5]), im Quebracho colorado[6]), in Coriaria thymifolia[7]), in Coriaria ruscifolia[7]), in der Rinde von Hamamalis virginica[8]) und anderen gallusgerbsäurehaltigen Pflanzen[9]).

Bildung: 1. Beim Schmelzen mit Kali von Dijodsalicylsäure[10]), 2. Dijod-p-Oxybenzoesäure[11]), 3. Bromprotocatechusäure[12]), 4. Brom-3, 5-Dioxybenzoesäure[13]), 5. Bromveratrinsäure[14]) und 6. beim Erhitzen von Oxytrimethyläther Gallussäure mit Jodwasserstoffsäure[15]).

Darstellung: Beim Kochen von Tannin mit verdünnter Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von Schimmelpilzen[16]) oder „Tannase"[17]). Beim Erhitzen von Kino[18]) mit konz. Salzsäure. Aus Hamamelitannin[8]) (vgl. dieses) durch Hydrolyse mittels Säuren oder durch Schimmelpilze. Man extrahiert feingestoßene Galläpfel mit kaltem Wasser, dekantiert, läßt schimmeln[19]) (Penicillium glaucum und Aspergillus niger) und krystallisiert die abgeschiedene Gallussäure aus siedendem Wasser aus. Es ist geraten, der gärenden Masse Bierhefe zuzusetzen[20]).

---

1) Stenhouse, Annalen d. Chemie **45**, 9 [1842].
2) Nierenstein, Collegium **1905**, 21.
3) Nierenstein, Collegium **1905**, 187.
4) Kawalier, Journ. f. prakt. Chemie **58**, 683 [1852].
5) Hlasiwetz u. Malin, Zeitschr. f. Chemie (Beilstein) **2**, 271 [1867].
6) A. G. Perkin u. Gunnel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1307 [1897].
7) Easterfield, Journ. Chem. Soc. **79**, 122 [1900].
8) Grüttner, Archiv d. Pharmazie **236**, 293 [1898].
9) Vgl. Dekker, De Looistoffen, **2**, 42. [Amsterdam 1908].
10) Lautermann, Annalen d. Chemie **120**, 137 [1862]. Vgl. auch Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1441 [1874].
11) Barth u. Senhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1484 [1875].
12) Barth, Annalen d. Chemie **142**, 247 [1867]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1484 [1875].
13) Barth u. Senhofer, Annalen d. Chemie **164**, 218 [1873].
14) Matsmoto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 140 [1878].
15) Hamburg, Monatshefte f. Chemie **19**, 607 [1899].
16) A. Larocque, Annalen d. Chemie **39**, 97 [1841]. — Robiquet, Annales de Chim. et de Phys. **39**, (3), 453 [1853]. — Müntz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1173 [1877]. — A. Manea, Sur les acides gallotannique et Digallique. Thèse Genève [1904].
17) Fernbach, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1214 [1900].
18) Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1882 [1878].
19) Steer, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 482 [1856]. — Tieghem, Zeitschr. f. Chemie (Beilstein) **3**, 222 [1868].
20) Witstein, Journ. f. prakt. Chemie **60**, 435 [1853].

Physiologische Eigenschaften: Die Gallussäure wird als solche und als Pyrogallol im Harn ausgeschieden[1]). Paart sich mit Schwefelsäure[2]), aber nicht mit Glykokoll[3]). Auf die Steigerung und Herabsetzung der Stickstoffausscheidung hat sie keinen Einfluß[4]). Die Bestimmung der Gallussäure im Harn geschieht mit ammoniakalischerSilberlösung[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seideglänzende Nadeln aus Wasser $(OH)_3C_6H_2 \cdot COOH + H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 120° und schmilzt unter Zersetzung bei 239—240°. Löslich in 3 T. siedendem und in 130 T. Wasser von 12,5°, Alkohol, Äther und gewöhnlichen Lösungsmitteln. 1. Zerfällt bei trockner Destillation oder Kochen mit Anilin in Pyrogallol und CO_2.

2. Oxydiert sich leicht und nimmt Sauerstoff in alkalischer Lösung auf, wobei **Galloflavin**[6]) $C_{13}H_6O_9$ oder $C_{15}H_8O_{10}$ entsteht. Orange gefärbte kleine Plättchen. **Acetylgalloflavin**[7]), Schmelzp. 232—234° und **Methylgalloflavin**[8]) 235—237°. Die Acetyl- und Methoxylwerte stimmen auf $C_{15}H_3O_5(OH)_5$ (?).

3. Die Gallussäure reduziert Eisenoxydsalze. 4. Salpetersäure oxydiert Gallussäure zu Oxalsäure. 5. $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung erzeugt in der Kälte **Hydrorufigallussäure**[9]) $C_{14}H_{10}O_8$ (Ellagsäure?), diese gibt bei der Zinkstaubdestillation Fluoren.

6. Beim Kochen mit Kupfervitriol und Natronlauge entstehen **Gallsäure**[10]) $C_{14}H_{12}O_{13}$ (?) — $C_{14}H_8Br_2O_{12}$ und $C_{14}H_8Br_4O_{13}$ sollen existieren — **Lagsäure**[11]) $C_4H_4O_3$ (?), Oxalsäure und kleine Mengen Essigsäure und Brenztraubensäure. Zinkstaub und Ammoniak reduzieren zu Salicylsäure und Benzoesäure[12]). 7. Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Pyrogallol und **Hexaoxybiphenyl**[13]) $C_{12}H_4(OH)_6$ (?).

8. Beim Erhitzen in Vitriolöl geht Gallussäure in **Rufigallussäure** $C_{14}H_8O_8$

```
                    OH
HO/\/CO\/\OH
        |     |
HO\/\CO/\/OH
   OH
```

über[14]). Ähnlich verhält sich der Gallussäureäthylester[15]) (vgl. diesen). — Darstellung[16]): 1 T. Gallussäure und 5 T. Vitriolöl werden auf dem Wasserbade erhitzt und in viel Wasser gegossen. Kleine rote Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol. Löslich in Alkali mit

---

[1]) Vgl. Rost, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 346 [1897] u. Straub, ib. **42**, 6 [1899].

[2]) Rost, Sitzungsber. d. Gesellschaft z. Förderung d. Naturwissenschaften zu Marburg, März 1898, S. 66.

[3]) Vgl. Heffter, Ergebnisse d. Physiol. **4**, 252 [1905].

[4]) Ulrici, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 321 [1901]. — Pribram, ib. **51**, 372 [1904].

[5]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 193 [1882]. — Mörner, ib. **16**, 255 [1892]. — Rost, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 346 [1897]. — Harnack, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 115 [1898]. — Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 1 [1899]. — Stockmann, ib. **46**, 147 [1897]. — Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 263 [1877].

[6]) Bohn u. Gräbe **20**, 2327 [1884]. — Herzig u. Tscherne, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **113**, 91 [1904]. — A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 442 [1898]. P. erhielt Galloflavin durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung.

[7]) Herzig u. Tscherne, Monatshefte f. Chemie **25**, 603 [1904]; Annalen d. Chemie **351**, 24 [1907]. — Herzig u. Epstein, Monatshefte f. Chemie **29**, 661 [1908]. — Vgl. auch Bohn u. Gräbe, l. c.

[8]) Herzig u. Tscherne, Monatshefte f. Chemie **25**, 603 [1904]; Annalen d. Chemie **351**, 24 [1907].

[9]) Oser u. Flogel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 135 [1876]. — Oser u. Böcker, Journ. f. prakt. Chemie **18**, 684 [1879]. — Oser u. Kalmann, Monatshefte f. Chemie **2**, 50 [1881].

[10]) Böttinger, Annalen d. Chemie **260**, 338 [1890].

[11]) Vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2327 [1893].

[12]) Guignet, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **7**, 153 [1866].

[13]) Barther u. Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1259 [1879]. Vgl. auch A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1432 [1905].

[14]) Robiquet, Annalen d. Chemie **19**, 204 [1835].

[15]) Schiff, Annalen d. Chemie **163**, 218 [1870].

[16]) Loewe, Zeitschr. f. Chemie (Beilstein) **6**, 128 [1870]; vgl. Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 695 [1871]. — Wagner, Journ. f. prakt. Chemie **61**, 288 [1860].

violetter Farbe. Beim Erhitzen auf 250° mit HCl bleibt sie unverändert[1]). Zinkstaubdestillation liefert **Anthracen**[2]). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht **Alizarin**[3]). — Derivate: **Tetramethyläther**[4]) $C_{14}H_4O_8(CH_3)_4$. Goldglänzende Blättchen. Schmelzp. 220°. **Triäthyläther**[5]) $C_{14}H_2O_2(OC_2H_5)_3(OH)_3$. Orangerote Nadeln, Schmelzp. 195°. **Tetraäthyläther**[4]) $C_{14}H_4O_8(C_2H_5)_4$. Rubinrote Nadeln, Schmelzp. 180° (?). **Hexaäthyläther**[4]) $C_{14}H_2O_8(C_2H_5)_6$. Orangegelbe Nadeln, Schmelzp. 140° (?). **Hexaacetylrufigallussäure**[6]) $C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_6$ (?). **Monobromrufigallussäure**[7]) $C_{14}H_7BrO_8$. Rote Nädelchen. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht $(OH)_3C_6H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H \cdot (OH)_3$; gelbes Pulver, dieses liefert bei der Zinkstaubdestillation Anthracen und ein **Hexaacetat** (?)[8]).

9. Mit $POCl_3$ gibt Gallussäure **Digallussäure** $C_{14}H_{10}O_9$ (vgl. Tannin). 10. Bei der Oxydation mittels Kaliumpersulfat in essigsaurer Lösung und Schwefelsäure entsteht **Ellagsäure**[9]) $C_{14}H_8O_9$ (vgl. diese), in 60 proz. Schwefelsäure **Flavellagsäure**[10]) $C_{14}H_9O_{10}$ (vgl. Ellagsäure). 11. Oxydation mittels elektrischen Stromes in Na_2SO_4-Lösung gibt **Purpurogallincarbonsäure**[11]) $C_{12}H_8O_7$. 20 g Gallussäure in 1 l 15 proz. Na_2SO_4-Lösung, zu welcher 5 ccm $\frac{4}{N}H_2SO_4$ gesetzt wird, werden mit einem Strom von 4 Amp. und 7 Volt 7 h behandelt. Ausbeute ca. 34%. Das Oxydationsprodukt besteht aus $Na_2 \cdot C_{12}H_2O_2 + 4\,H_2O$. Die mit HCl gefällte Säure krystallisiert aus Alkohol in orangegelben Blättchen, die nicht unter 300° schmelzen. **Tetramethylpurpurogallincarbonsäuremethylester** $C_{11}H_3O(OCH_3)_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ durch Einwirkung von viel Dimethylsulfat und konz. KOH. Blaßgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 120—121°. **Tetramethylpurpurogallincarbonsäure** $C_{11}H_3O \cdot (OCH_3)_4COOH$. Beim Digerieren des Esters mit verdünntem alkoholischen KOH. Schwachgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 182—183°. Beim Erhitzen mit 50 proz. KOH geht Purpurogallincarbonsäure in **Purpurogalloncarbonsäure** $C_{12}H_8O_7$ über. Rotes amorphes Produkt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht **Acetylanhydropurpurogalloncarbonsäure** $C_{12}H_4O_6(C_2H_3O)_2$. Aus Benzol und Nitrobenzol farblose Nadeln, Schmelzp. 236—238°. **Tetramethylpurpurogalloncarbonsäuremethylester** $C_{11}H_3O(OCH_3)_4CO_2CH_3$, farblose Prismen aus Eisessig, Schmelzp. 110—111°. **Tetramethylpurpurogallonsäure** $C_{11}H_3O(CH_3)_2 \cdot CO_4H$, farblose Prismen aus Benzol und Alkohol, Schmelzp. 166—167°.

Derivate der Gallussäure: Methylester $(OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ kommt in der Algarobilla (Caesalpinia brevifolia) vor[12]). Schmelzp. 192°[13]). **Äthylester** $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ schmilzt bei raschem Erhitzen bei 90°[9]), wasserfrei[9]) bei 141° (Etti), bei 150° (Ernst u. Zwenger), bei 158° (Grimaux). **Isoamylester** $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$, Schmelzp. 139°[14]). **3-Methyläthersäure** $(CH_3 \cdot O)^3(HO)_2^{4,5}C_6H_2 \cdot (COOH)$[9]), beim Kochen von 3-Methoxy-4-Oxy-5-Diazobenzoesäure mit einer Natriumcarbonatlösung. Schmelzp. 199—200°[15]). **4-Methyläthersäure** $(CH_3O)^4(OH)^{3,5}(C_6H_2 \cdot (COOH)$[9]). Beim Methylieren mit Dimethylsulfat, Schmelzp. 240°[16]) (?).

---

[1]) Klubowski u. Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 932 [1876].
[2]) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 695 [1871]; vgl. auch Graebe u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 104 [1868].
[3]) Widman, Bulletin de la Soc. chim. de Paris. **24**. 359 [1876].
[4]) Klubowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 880 [1878].
[5]) Liebermann u. Jellinikin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1171 [1889]. Vgl. acuh Klubowski, l. c.
[6]) Schiff, Annalen d. Chemie **170**, 83 [1869]. — Klubowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1257 [1877]; **10**, 880 [1878].
[7]) Vgl. Chem. Centralbl. **1900**, II, 931.
[8]) Klubowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1257 [1877].
[9]) A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1420 [1905].
[10]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **89**, 251 [1906].
[11]) A. G. Perkin u. F. M. Perkin, Journ. Chem. Soc. **93**, 1186 [1908]. Bezüglich der Isomerie von Purpurogallincarbonsäure und Purpurogalloncarbonsäure vgl. auch A. G. Perkin u. Steven, Journ. Chem. Soc. **83**, 192 [1903], die eine ähnliche Isomerie beim Purpurogallin und dem Purpurogallon gefunden haben.
[12]) Nierenstein, Collegium **1905**, 21; Chem. Centralbl. **1**, 701 [1905].
[13]) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2022 [1888]. — Nierenstein, l. c., vgl. auch Hamburg, Monatshefte d. Chemie **19**, 594 [1899], der 202° angibt.
[14]) Ernst u. Zwenger, Annalen d. Chemie **159**, 28 [1871].
[15]) Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1882 [1878]. — Ernst u. Zwenger, l. c. — Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. de Paris **2**, 94 [1865].
[16]) Ernst u. Zwenger, Annalen d. Chemie **159**, 35 [1899].

3, 5-Dimethyläthersäure $(CH_3 \cdot O)_2^{3,5}(OH)^4C_6H_2(COOH)^1$ **Syringasäure.** In der Rinde von Syringa[1]) und Ligustrum[2]) als **Syringin** $C_{12}H_{24}O_9$ (vgl. dieses) in Robinia Pseudocacia[3]) als Glyko-Syringasäure. — Darstellung: Aus dem Glucosid mittels Emulsion oder verdünnter H_2SO_4 [4]). — Bildung: Als Acetylderivat bei der Oxydation von Acetylsinapinsäure[5]) (vgl. diese) oder beim Erhitzen von Trimethylgallussäure mit HCl im Bombenrohr[6]). Schmelzp. 202° [7]). **Syringasäuremethylester** $(CH_3O)^{3,5}(OH)^4C_6H_2 \cdot (CO_2OCH_3)$ [8]), Schmelzp. 83,5° [9]).

Trimethyläthergallussäure $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot COOH$ kommt in der Rinde von Prunus serotina vor[10]). — Darstellung: Bei der Oxydation von **Methyliridinsäure**[11]) $C_6H_{11}O_5 \cdot (OCH_3)$ (vgl. Iridinsäure), alkalischen Oxydation der Fraktion Siedep. 277—283° des Petersilienöls mittels Permanganat[12]), bei Oxydation von **Elimicin** $C_{10}H_{12}O_8$ und **Isoelimicin** $C_{10}H_{12}O_5$ (vgl. dieses) mittels Kaliumpermanganat[13]), beim Methylieren von Gallussäure[14]) und Syringasäure[14]) (s. o.), Schmelzp. 167—169° [15]). **Methylester** $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Schmelzp. 81°, Siedep. 274 bis 275° [16]).

Triäthylgallussäure $(C_2H_5O) \cdot C_6H_2 \cdot COOH$, Schmelzp. 112° [17]). **Äthylester** $(C_2H_5O)_3 C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Schmelzp. 51° [17]).

Methylenmethyläthergallussäure, Myristicinsäure $CH\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_2 \cdot (OCH_3) \cdot COOH$ neben **Apiolsäure** $C_{10}H_{10}O_5$ (vgl. diese) im Petroselinumöl[18]). — Darstellung: Beim Erwärmen von **Contarnsäure**[19]) $C_{10}H_8O_5$ (vgl. diese) und bei der Oxydation von **Myristicin**[20]) $C_{11}H_{12}O_3$ (vgl. dieses). Schmelzp. 208—210° [21]).

Triacetylgallussäure[22]) $(C_2H_3O_2)_3 \cdot C_6H_2COOH$. Prismatische Nadeln aus Toluol. Schmelzp. 165—166°. **Äthylester** $(C_2H_3O_2)_3C_6H_2 \cdot COOC_2H_5$ (?).

Tribenzoylgallussäure[23]) $(C_7H_5O_2)_3C_6H_2 \cdot COOH$. Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 191—192°. **Methylester**[24]) $(C_7H_5O_2)_3C_6H_2 \cdot COOCH_3$, Schmelzp. 139°.

---

1) Vogl, Monatshefte f. Chemie, **20**, 397 [1890].
2) Graebe u. Mertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 216 [1903].
3) F. Bernays, Buchners Repetitorium **34**, 348 [1841]; Annalen d. Chemie **40**, 319 [1841]. — Meillet, Journ. f. prakt. Chemie **26**, 316 [1842]. — J. Schell, Just, Botanische Jahresberichte **1873**, 596. — Kromayer, Archiv d. Pharmazie **105**, 9 [1872]. Körner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 106 [1888].
4) Power, Transact. of the pharmac. Soc. **1901**, 275.
5) Körner, l. c.
6) Gadamer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2332 [1897].
7) Graebe u. Mertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 215 [1903].
8) A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. Chem. Soc. **87**, 1420 [1905].
9) Körner, l. c. — Graebe u. Mertz, l. c.
10) Power u. Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 243 [1909].
11) Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2019 [1893], vgl. Körner, l. c.
12) Bignami u. Testoni, Gazetta chimica ital. **30**, 247 [1900].
13) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1768 [1908]. Vgl. Semmler, ib. 1918, betreffs Oxydation mittels Ozon.
14) Körner, Gazetta chimica ital. **18**, 216 [1889]. — Graebe u. Mertz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 215 [1903].
15) Körner, l. c. — Semmler, l. c. — Power u. Moore, l. c. — Bignami u. Testoni, l. c.
16) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2022 [1888].
17) Will u. Albrecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2099 [1884].
18) Bignami u. Testoni, Gazetta chimica ital. **30**, 240 [1900]. Vgl. auch Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 492, 1419, 1427 [1897].
19) Roser, Annalen d. Chemie **254**, 348 [1891].
20) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3820 [1891]. Vgl. Thoms u. Beckstroem, ib. **34**, 1021 [1901]; **35**, 3187 [1902].
21) Semmler, l. c.
22) Schiff, Annalen d. Chemie **163**, 210 [1870]. — Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1503 [1884]. — Nierenstein, ib. **40**, 917 [1907]. Der Schmelzp. 151° (Sisley, Bulletin de la Soc. chim. de Paris **11**, 565 [1869]) ist unrichtig (vgl. Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3643 [1905]). Zu streichen ist auch **Diacetygallussäure** $(C_2H_3O_2)_2(OH)C_6H_2 \cdot COOH$, Schmelzp. 162° (Sisley, l. c., vgl. Nierenstein, l. c.)
23) Schiff, l. c.
24) Schiff, l. c. — Einhorn u. Holland, Annalen d. Chemie **301**, 110 [1900].

3, 5-Dicarbomethoxygallussäure[1]) $(CH_3OOC \cdot O)_2^{3,5}(OH)C_6H_2 \cdot COOH$. Aus heißem Wasser, Schmelzp. 160°.

Tricarbomethoxygallussäure[2]) $(CH_3OOC \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COOH$. Aus Aceton und Alkohol, kleine Prismen. Schmelzp. 136—141°.

Tricarboäthoxygallussäure[3]) $(C_2H_5OOC \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COOH$, Schmelzp. 96—97°.

Gallussäureamid[4]) **(Gallamid)** $(OH)_3C_6H_2CONH_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Grüne Blätter aus Wasser. Wasserfrei. Schmelzp. 243—245°. **Trimethyläther**[5]) $(CH_3O)_3C_6H_2CONH_2$, Schmelzp. 176 bis 177°. Dieser liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam: **Gallusalkoholtrimethyläther** $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (vgl. diesen) und **Hexamethylbenzil** $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$. **Triacetyl**[6]) $(C_2H_3O_2)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 163°, entsteht neben dem **Tetraacetyl**[7]) $(C_2H_3O_2)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot (C_2H_3O)$, Schmelzp. 210°, beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid[7]). **Monobromderivat**[8]) $(OH)_3C_6H \cdot Br \cdot CO \cdot NH_2 + \frac{1}{2} H_2O$, Schmelzp. 194—195, wasserfrei 204—205°. **Tetraacetyl**[9]) $(C_2H_3O_2)_3C_6HBr \cdot CO \cdot NH \cdot (C_2H_3O)$, Schmelzp. 240° (?). **Dibromderivat**[10]) $(OH)_3C_6Br_2CO \cdot NH_2 + 3 H_2O$, Schmelzp. 241—243°, wasserfrei 245°. **Tetraacetyl**[11]) $(C_2H_3O_2)_3C_6BrCO \cdot NH_2$, Schmelzp. 233°.

Gallussäureanilid[12]) $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. 1. Man leitet SO_2 in ein Gemisch von 20 g Anilin und 150 ccm Wasser und fügt 25 g Gerbsäure hinzu und erhitzt 12 Stunden lang auf 90—120°. Beim Erhitzen von Gallamid mit 2 T. Anilin in SO_2-Strom auf 184°. Blättchen aus SO_2-haltigem Wasser. **Triacetyl**[13]) $(C_2H_3O_2)_3C_6H_2CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Schmelzp. 161—162°. **Tribenzoyl**[14]) $(C_2H_5O_2)_3C_6H_2CONH \cdot C_6H_5$, Schmelzp. 181°. **Tricarbomethoxyl**[15]) $(CH_3OOC \cdot O)_3C_6H_5CONH \cdot C_6H_5$, Schmelzp. 175—176°.

p-Gallussäuretoluid[16]) $(OH)_3C_6H_2CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$. Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 211°. **Triacetyl** (?).

p-Gallussäurephenetid[17]) $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4O \cdot C_2H_5$. Aus p-Phenetidin und Gallamid bei 180—190°. Nädelchen aus Wasser. Schmelzp. 219°. **Triacetyl**[18]) $(C_2H_3O_2)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$, Schmelzp. 133—134°.

Gallussäure-α-naphthylamid[19]) $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Gelbliche Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 163°.

Gallussäure-β-naphthylamid[20]) $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}O_7$, Schmelzp. 216°.

Monobromgallussäure[21]) $(OH)_3C_6H \cdot Br \cdot COOH$, Schmlezp. 200 (?). **Triacetyl**[22]) $(C_2H_3O_2)C_6HBrCOOH$, Schmelzp. 95°. **Trimethyläther**[22]) $(CH_3O)_3C_6H \cdot Br \cdot COOH$, Schmelzp. 151°. **Methylester**[23]) $(CH_3O)_3C_6H \cdot Br \cdot COOCH_3$, Siedep.$_{16}$ = 202°.

---

1) Einhorn u. Holland, Annalen d. Chemie, **301**, 110 [1900].
2) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2885 [1908].
3) E. Fischer, ib. 2883.
4) E. Fischer, ib. 2884.
5) Knop, Journ. f. prakt. Chemie **55**, 479 [1852]. — Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2591 [1882]. — Schiff u. Pons, ib. **18**, 487 [1885].
6) Schiff u. Pons, l. c.
7) Schiff u. Pons, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 488 [1885]. — Marx, Annalen d. Chemie **263**, 257 [1890].
8) Gnehm u. Ganser, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 83 [1891].
9) Gnehm u. Ganser, ib. 87.
10) Gnehm u. Ganser, ib. 84.
11) Gnehm u. Ganser, ib. 88.
12) Schiff, Annalen d. Chemie **212**, 234 [1871]. — Gnehm u. Ganser, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 77 [1891].
13) Schiff, Annalen d. Chemie **277**, 206 [1892].
14) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **9**, 849 [1868].
15) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2887 [1908].
16) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **11**, 83 [1869].
17) Gnehm u. Ganser, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 77 [1891].
18) Gnehm u. Ganser, ib. 86.
19) Durand, Huguenin u. Co., D. R. P. 53 315.
20) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **142**, 250 [1867]. — Grimaux, Zeitschr. f. prakt. Chemie **101**, 431 [1867]. — Biétrix, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **9**, 241 [1868].
21) Biétrix, ib. 243.
22) Hamburg, Monatshefte f. Chemie **19**, 598 [1899].
23) Grimaux, Zeitschr. f. prakt. Chemie **101**, 431 [1867]. — Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1882 [1878]. — Biétrix, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **7**, 412 [1867].

Dibromgallussäure[1]) $(OH)_3C_6Br_2 \cdot COOH$. Lange Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 139° (Zersetzung). **Methylester**[1]) $(OH)_3C_6Br_2COOCH_3$, Schmelzp. 139° (!!). **Äthylester**[2]) $(OH)_3C_6Br_2COOC_2H_5$, Schmelzp. 137°. **Trimethyläther**[3]) $(CH_3O)_3C_6Br_2COOH$, Schmelzp. 143°. **Triäthyläther**[4]) $(C_2H_5O)_3C_6Br_2COOH$, Schmelzp. 107°. **Triacetyl**[5]) $(C_2H_3O_2)C_6Br_2 \cdot COOH$, Schmelzp. 168°, gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. **Tribenzoyl**[6]) $(C_7H_5O_2)_3C_6Br_2COOH$, Schmelzp. 95—96°.

Dichlorgallussäure[7]) $(OH)_3C_6Cl_2 \cdot COOH$. Prismen aus Wasser. Schmelzp. 190°.

Triäthylnitrogallussäure[8]) $(C_2H_5O)_3C_6H \cdot NO_2 \cdot COOH$, feine Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 104°. **Methylester**[9]) $(C_2H_5O)_3C_6H \cdot NO_2 \cdot COOCH_3$, Schmelzp. 67°.

Triäthylaminogallussäure[8]) $(C_2H_5O)_3C_6HNH_2COOH$, Schmelzp. 111°. **Methylester**, Schmelzp. 167°.

Methylengallussäure[10]) $CH_2[C_6H(OH)_3CO_2H]_2$ beim Kochen von Gallussäure, Formaldehyd und Salzsäure neben anderen Kondensationsprodukten. Ähnliche Kondensationsvorgänge sollen bei der Korkbildung aus den Gerbsäuren zustande kommen. Krystallpulver.

Tricarbomethoxy-galloylchlorid[11]) $(CH_3 \cdot OOC \cdot O)_3C_6H_2COCl$. Aus Ligroini n langen Nadeln. Schmelzp. 86°.

Galloyl-p-oxybenzoesäure[12]) $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus 2 T. Aceton und 3 T. Wasser. Schmelzp. 260°. **Tricarbomethoxyderivat**[12]) $CH_3 \cdot OOC \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOO$, Schmelzp. 165°.

Styrogallol vgl. Zimtsäure.

Hexaoxybenzophenon vgl. Benzophenon.

Gerbstoffe des Weines (Oeonogerbsäure).[13])

$C_{19}H_{16}O_{10}$ (?).

Vorkommen: In den Trauben verschiedener Weinarten.

Darstellung: Extraktion mittels Alkohol und Reinigung über das Bleisalz[14]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes graues Pulver, stark adstringierend, färbt Eisenchlorid blaugrün. Gibt bei der Alkalischmelze Protocatechusäure, Phloro-

---

[1]) Biétrix, ib. 625.

[2]) Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2023 [1893].

[3]) Schiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 722 [1892].

[4]) Sisley, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **11**, 567 [1869]. Der Umstand, daß das Acetylprodukt noch mit $FeCl_3$ reagiert, läßt darauf schließen, daß es noch nicht vollständig acetyliert ist. Vgl. Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907].

[5]) Biétrix, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **9**, 117 [1868]. Vgl. Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907].

[6]) Biétrix, Bulletin de la Soc. chim. de Paris [3] **15**, 905 [1871].

[7]) Schiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 726 [1892].

[8]) Hamburg, Monatshefte f. Chemie **19**, 599 [1899].

[9]) Schiffer, ib. 727.

[10]) Bayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1096 [1872]. — Kleeberg, Annalen d. Chemie **263**, 285 [1891]. — Caro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 946 [1891]. — Möhlau u. Kahl, ib. **32**, 2072 [1898]. — Nierenstein, Abstracts Journ. Chem. Soc. 805 [1905]. — Drabble u. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907]. — Nierenstein u. Webster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 80 [1908].

[11]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2886 [1908].

[12]) E. Fischer, ib. 2888.

[13]) A. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 496 [1877]. — Gautier u. Girard, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 529 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1180 [1877]. — A. Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 1507; **87**, 64 [1878]. — J. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1870 [1879]. — E. Comboni, Staz. sperim. agar. ital. **23**, 107 [1892]. — L. Sostegni, Staz. sperim. agar. ital. **27**, 400 [1894]; Gazzetta chimica ital. **27**, 475 [1898]; **32**, 17 [1902].

[14]) Für die Darstellung von Gerbstoffen aus Obst kommt folgende Arbeit besonders in Betracht: W. Kehlhofer, Beiträge zur Kenntnis des Birnengerbstoffes und seiner Veränderungen bei der Obstweinbereitung. Beilage zu den Mitteilungen des schweiz. Landwirtschafts-Departements 1908.

glucin, Buttersäure und Propionsäure. Bei der Oxydation entsteht das „Phlobophen“ oder „Anthocyan“[1] $C_{34}H_{30}O_{17}$.

Derivate: **Acetylprodukt** $C_{19}H_9O_8(C_2H_3O)_5$ und **Benzoylprodukt** $C_{19}H_9O_8(C_6H_5CO)_5$. Bezüglich Konstitution vgl. Sostegni.

Gewürznelkengerbsäure.[2]

Mol.-Gewicht: 318.
Zusammensetzung: 52% C, 3,5% H.

$$C_{14}H_{10}O_9 .$$

Vorkommen: In den verschiedenen Eugenia-Gattungen. Sorgfältiger untersucht ist die Gerbsäure von Eugenia caryophyllata. Soll mit der Gallusgerbsäure (vgl. diese) identisch sein.

Guaranagerbsäure.[3]

Vorkommen: In Paullinia cupana (sorbilis Mart.) P. multiflora Cambes und P. trigonia Vellos.

Darstellung: Extraktion mit Alkohol, Ausfällen des Alkaloids (des **Guaranins**, vgl. dieses), Eindampfen der alkoholischen Lösung im Vakuum, Auflösen in Wasser und Reinigung über das Bleisalz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine farblose Krystalle. — Schmelzp. 199—201°. Einerseits soll die Gerbsäure mit dem Catechin **(Guarnaa-Catechin)**[4], anderseits mit der **Chlorogensäure**[5] $C_{32}H_{38}O_{19}$ (vgl. Kaffeegerbsäure) identisch sein. **Acetylderivat,** Schmelzp. 134—136°.

$[\alpha]_D^{20} = -72,4°$ (in Wasser) und $[\alpha]_D^{20} = -39,1°$ (in Alkohol) (Nierenstein).

Hammalitannin.[6]

Mol.-Gewicht 322.
Zusammensetzung: 52% C, 3,5% H.

$$C_{14}H_{14}O_9 .$$

Vorkommen: In Hamamelis virginica.

Darstellung: Die mit Petroleumäther entfettete Rinde wird mit Alkohol + Äther (5 + 1) extrahiert, das so erhaltene Extrakt in wenig Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Häufig aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tonerde und Tierkohle zu krystallisieren. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallussäure. Feine weiße Nadeln, Schmelzp. 115—117°, $[\alpha]_D = +35,43°$ (Grüttner). **Pentabenzoylderivat** $C_{14}H_9(C_6H_5 \cdot CO)_5O_9$ (?), Schmelzp. 125—132°. Gelbliches Pulver (Grüttner).

Physiologische Eigenschaften: Nach der Verfütterung von Hammalitannin im Harn nur als Gallussäure, dagegen als unverändertes Tannin bei intravenöser Injektion[7].

---

1) Czapek, Biochemie der Pflanzen **1**, 471 [1905]. — D. L. Katic, Beiträge zur Kenntnis der Bildung des roten Gerbstoffes (Anthosyon) in vegetativen Organen der Phanerogamen. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1905. — M. Wheldale, Proc. of the Cambridge Philosophical Soc. **15**, 137 [1909]; Proc. Roy. Soc. **81**, 44 [1909].

2) Peabody, Amer. Journ. of Pharmacy **49**, 300 [1895]. Vgl. auch Pfaff, Archiv d. Pharmazie **129**, 31 [1891].

3) Peckolt, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **54**, 462 [1866]. — Greene, Amer. Journ. of Pharmacy [4] **49**, 388 [1877]. — Kirmsse, Archiv d. Pharmazie **236**, 122 [1898]. — Nierenstein, noch nicht veröffentlicht.

4) Greene, Amer. Journ. of Pharmacy [4] **49** 388 [1877].

5) Nierenstein, noch nicht veröffentlicht.

6) A. Lea, Tildens Journ. of Materia Medica, Febr. [1868]. — Cheney, Amer. Journ. of Pharmacy **4**, 417 (1886]. — Grüttner, Archiv d. Pharmazie **236**, 278 [1898].

7) Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 1 [1899].

Hemlockgerbsäure.[1]

$C_{20}H_{18}O_{10}$ (?).

Vorkommen: Ist der Gerbstoff von Abies dumosa, Abies canadensis, Tsuga braenoniana und Tsuga mertensiana. Soll mit der Eichengerbsäure identisch sein.

Darstellung: Vgl. Eichengerbsäure.

Derivate: Tetrabromhemlockgerbsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$. — **Pentacetyltetrabromderivat** $C_{20}H_9Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$. Beim Kochen mit konz. HCl geht Hemlockgerbsäure in **Hemlockrot** $C_{40}H_{30}O_{17}$ über.

Bromhemlockrot $C_{40}H_{20}Br_{10}O_{17}$ und $C_{14}H_{16}Br_{14}O_{17}$.

Acetylhemlockrot $C_{40}H_{23}O_{17}(C_2H_3O)_7$.

Kaffeegerbsäure.

Die Kaffeegerbsäure wird als $C_{15}H_{18}O_9$[2], $C_{21}H_{28}O_{14}$[3] und $C_{18}H_{24}O_{10}$[4] angesehen. Nach Gorter[5] ist sie kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von **Chlorogensäure** $C_{32}H_{38}O_{19}$ und **Coffalsäure** $C_{34}H_{54}O_{15}$ und anderen Substanzen. Ihre Konstitutionsformel[6] als Glucosid der Kaffeesäure

$$C_6H_3\begin{cases} O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ CH = CH \cdot COOH \end{cases}$$

ist also zu verwerfen.

Vorkommen: Sie ist mit Bestimmtheit in den Kaffeebohnen[7], in der Caincawurzel (Chiococca racemosa)[8], in den Strychnossamen[9], Ignatiusnüssen[9] und Ilex paraguyensis[10] (Maté-Gerbsäure) nachgewiesen worden.

Darstellung: Kaffeebohnen werden mit Alkohol ausgekocht, die filtrierte Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und die abermals filtrierte und dann zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol verteilt und mit H_2S zerlegt (Rochleder, l. c. Vgl. auch Griebel, l. c.).

Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reduziert Silberlösung. Gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelgrüne Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (Hlasiwetz)[11]. Unter den Destillationsprodukten findet sich Brenzcatechin (Kunz-Krause, l. c.). Gibt mit Uranacetat einen rotbraunen Niederschlag (Kunz-Krause). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in **Kaffeesäure** $C_6H_{10}O_4$ (vgl. diese) und Zucker (?).

Derivate: Pentaacetylkaffeegerbsäure $C_{18}H_{19}O_{10}(CO \cdot CH_3)_5$ (Griebel) und eine **Tetrabromverbindung** (Griebel). Ein **Osazon der Kaffeegerbsäure** ist auch bekannt (Cazeneuve und Hadon, l. c.).

Die Kaffeegerbsäure bildet eine Reihe von Salzen.

---

[1]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1041 [1884]. — Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **69**, 354, 406 [1897]. — Trimble, The Tannins, Vol. II [Philadelphia 1894]. — Trimble, Journ. of Chem. Industry **17**, 558 [1898].

[2]) Rochleder, Annalen d. Chemie **59**, 300 [1846].

[3]) Cazeneuve u. Haddon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1458 [1897].

[4]) Griebel, Über den Kaffeegerbstoff. Inaug.-Diss. München [1903]. Literatur.

[5]) Gorter, Annalen d. Chemie **358**, 327; **359**, 217 [1908]. Literatur.

[6]) Kunz-Krause, Archiv d. Pharmazie **231**, 613 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1617, 1621 [1897]. Vgl. Nierenstein, Collegium **1906**, 45; Chem. Centralbl. **1906**, **I**, 940; auch Graf, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 1077 [1901]. Vgl. auch Rundquvist, Pharmaz. Post **34**, 425 [1901].

[7]) Vgl. Gorter, l. c.; auch Dekker, De Looistoffen, **2**, 145 [1908].

[8]) Rochleder u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **66**, 35 [1848].

[9]) Saudor, Archiv d. Pharmazie **235**, 133 [1897].

[10]) Rochleder, Annalen d. Chemie **60**, 39 [1847]. — Graham, Stenhouse u. Campell, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 815 [1856]. — Arata, Annal. Soc. cient. Argentin. **10**, 193 [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2251 [1881]. — Kunz-Krause, Archiv d. Pharmazie **231**, 613 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1617, 1621 [1897]. Fernere Angaben über Verbreitung: Gaucher, Just, botanische Jahresberichte **2**, 378 [1895]; auch Koch, Archiv d. Pharmazie **233**, 48 [1895]. Vgl. auch Reuchlin, Über Maté-Gerbstoff. Inaug.-Diss München [1904].

[11]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **142**, 220 [1866].

Kastaniengerbsäure.

Vorkommen: In allen Teilen des Baumes[1]) und in den Nadeln von Abies pectinata (?).

Darstellung:[2]) 1. Im wässerigen Auszug das Phlobaphen fällen, dialysieren und das Dialysat mit Essigäther extrahieren (C = 52,2, H = 3,97). 2. Fällung mit Bleiacetat und mit H_2S zersetzen (C = 51,8, H = 3,69). 3. Fällen der Farbstoffe mit Bleiacetat und extrahieren mit Essigäther (C = 53,63, H = 4,59). 4. Extraktion mit Aceton[3]) (C = 52,4, H = 4,7).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes Pulver. Gibt bei der Alkalischmelze Protocatechusäure[2]). Das Phlobaphon soll keine Protocatechusäure liefern. Gibt ein Pentaacetyl-Derivat[4]) (?).

Kino.[5])

Vorkommen: Kino ist der Gerbstoff von Pherocarpus Marsupium[6]), P. erinaceus[7]), P. Draco[8]), P. Bussei[8]), P. Santalinus[8]), Derris Stuhlmanii[8]), Berlinia Eminii[8]), Seotania grandiflora[6]), Butea frondosa[9])(?), Coccoloba uvifera[10]) und der verschiedenen Eucalyptusgattungen, von denen er neben **Malettogerbsäure** (vgl. diese) in Eucalyptus occidentalis und **Eudesmine** $C_{26}H_{30}O_8$ und **Aromadendrin** $C_{29}H_{26}O_{12}$ in Eucalyptos hemipholia vorkommt[11]).

Darstellung: Extraktion mit Alkohol und Darstellung des Bleisalzes usw.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotes Pulver. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht **Kinoin**[12]) $C_{14}H_{12}O_5(OCH_3)$, beim Erhitzen von Kinoi auf 120 bis 130° **Kinorot**[12]) $C_{28}H_{22}O_{11}$. Kocht man Kinoin mit starker Salzsäure, so entsteht: Methylenchlorid, Gallussäure und Brenzcatechin.

Knopperngerbsäure.

Mol.-Gewicht 322.
Zusammensetzung: 52% C, 3,5% H.

$$C_{14}H_{10}O_9.$$

Vorkommen: In den Gallen der jungen Früchte von Quercus pedunculata (Österreich).

Darstellung: Extraktion mit heißem Wasser und Alkohol und Reinigung über das Bleisalz. Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet nach einigem Stehen Ellagsäure (vgl. diese) ab. Die Knopperngerbsäure ist identisch mit der Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (Löwe)[13]).

---

1) Dietrich, Vierteljahresschr. f. Pharmazie **15**, 196 [1866]. — Rochleder, Journ. f. prakt. Chemie **100**, 346 [1867]. — Luca, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2251 [1881]. — Naß, Just, botanische Jahresberichte **1**, 143 [1884]. — Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **66**, 299 [1894]. — Körner, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 206 [1906].

2) Naß, l. c.

3) Trimble, l. c.

4) Körner, l. c.

5) Vauquelin, Annales de Chemie **46**, 321 [1803]. — Berzelius, Poggendorffs Annalen **10**, 257 [1827]. — Gerding, Archiv d. Pharmazie (2) **65**, 283 [1851]. — Eisfeld, Annalen d. Chemie **92**, 101 [1854]. — Hennig, Archiv d. Pharmazie **73**, 129 [1854]. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **134**, 122 [1851]. — Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1879 [1878]. — Bergholz, Ein Beitrag z. Kenntn. d. Kinogerbsäure. Inaug.-Diss. [Dorpat 1884]. — Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **67**, 516 [1895]. — White, Pharmac. Journ. **21**, 676 [1903].

6) Hooper, Pharmac. Journ. **17**, 226, 261, 664 [1900].

7) Thoms, Notizblatt Botan. Garten Berlin Nr. 16 [1898].

8) Schär, Pharmaz. Centralhalle **1897**, 661.

9) Schmidt, Pharmaz. Post **1896**, 48.

10) Vgl. Dekker, De Looistoffen, **1**, 170 [Amsterdam 1906] u. Archives Néerlandaises des Sc. Exactes et Naturelles **14**, 50 [1909].

11) Maiden u. Smith, Amer. Journ. of Pharmacy **67**, 575 [1895].

12) Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1879 [1878].

13) Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **13**, 46 [1875].

Luteosäure = Pentaoxybiphenylmethylolidcarbonsäure.

Mol.-Gewicht 320,
Zusammensetzung: 51,02% C, 2,42% H.

$$C_{14}H_8O_9.$$

```
       ——CO — O
  /\              /\OH
 |  |            |  |
HO\/OH      HOOC\/OH
  OH
```

Vorkommen: Die Luteosäure kommt in den Myrobalanen neben der Ellagsäure vor[1]).

Darstellung: 15 g frisch vermahlene Myrobalanen werden mit 150 ccm Pyridin am Steigerohr 1—1½ Stunde heiß extrahiert, filtriert und das Filtrat mit 300 ccm Wasser gefällt und scharf aufgekocht, bis alles in Lösung geht. Nach ungefähr 30 Stunden scheidet sich ein rötliches Pulver ab, das aus Pyridin Ellagsäure und beim Einengen der Mutterlauge Luteosäure liefert. Oxydiert man Tannin mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht Luteosäure neben Ellagsäure, die voneinander wie oben getrennt werden[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rötliche Nädelchen aus Pyridin und Eisessig, die sich bei 338—341° unter Gasentwicklung zersetzen. Mit 10 proz. Sodalösung erwärmt, bilden diese Ellagsäure. Pyridin und Jodwasserstoffsäure eleminieren die Carboxylgruppe unter Bildung von **Pentaoxybiphenylmethylolid** (vgl. dieses).

Derivate: Alkyliert man Methylellagsäure mit Kali und Methyljodid, so bildet sich der in Alkohol schwer lösliche **Methylester** der **Pentamethoxybiphenylmethylolidcarbonsäure,** Schmelzp. 109—111°[3]).

Malettogerbsäure.

Mol.-Gewicht 392.
Zusammensetzung: 57,17% C, 5,10% H.

$$C_{19}H_{20}O_9.$$

Vorkommen: In der Rinde von Eucalyptus occidentalis und anderen Eucalyptusgattungen[4]).

Darstellung: Vgl. Dekker.

Braunes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, in denen es kolloidale Lösungen bildet. Weitere Eigenschaften vgl. Dekker. Bezüglich Farbenreaktionen der verschiedenen Eucalyptusgattungen vgl. Mann und Cowles[5]). Die Bruttoformel[6]) $C_{41}H_{50}O_{20}$ scheint nicht korrekt zu sein. Trockne Destillation liefert Pyrogallol und andere Phenole, Zinkstaubdestillation Diphenyl. **Malettophlobaphen** $C_{57}H_{50}O_{22}$ (Dekker) entsteht beim Kochen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure; es bildet ein Acetylderivat $C_{57}H_{35}O_{22}(C_2H_3O)_{15}$ (Dekker). Aus Eucalyptus hemipholia wurden bei der Ätherextraktion **Eudesmine** $C_{26}H_{30}O_8$ und **Aromadendrin** $C_{29}H_{26}O_{12}$ erhalten[7]).

Derivate: Acetylderivat $C_{38}H_{28}O_{17}(C_2H_3O)_{10}$ und **Benzoylderivat** $C_{19}H_{25}O_{12}(C_6H_5CO)_5$. Bereitung derselben vgl. Dekker.

---

[1]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 353 [1909].
[2]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3015 [1908].
[3]) Herzig u. Polak, Monatshefte f. Chemie **29**, 263 [1908].
[4]) Dekker, Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles **14**, 50 [1909]. Vollständige Zusammenstellung der verschiedenen Eucalyptusgattungen u. Literatur.
[5]) J. Mann u. Cowles, Journ. of the Department of Agricultur West-Australia, p. 31 [1906]. Vgl. auch Dekker, l. c.
[6]) Strauß u. Geschwender, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1121 [1906] u. auch Geschwender, Beiträge z. Gerbstofffrage, Inaug.-Diss. [Erlangen 1906].
[7]) Maiden u. Smith, Proc. Roy. Soc. of N. S. W. 1895 u. Amer. Journ. of Pharmacy **67**, 575 [1895].

Mangrovengerbsäure.[1])

Mol.-Gewicht 506.
Zusammensetzung: 56,91% C, 5,13% H.

$$C_{24}H_{26}O_{12}.$$

Vorkommen: Ist der Gerbstoff von Rhizophora Mangle[2]).

Darstellung: Alkoholextraktion, Fällen der Phlobaphene mit Wasser und Reinigung über das Bleisalz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes rotes Pulver. Gibt bei der Alkalischmelze Protocatechusäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Phlobaphen $C_{48}H_{46}O_{21}$ (Sack).

Derivate: Monoacetylderivat $C_{24}H_{25}O_{11}(O \cdot CO \cdot CH_3)$ Schmelzp. 205° (Sack).

Quebrachogerbsäure.[3])

$$C_{43}H_{50}O_{20} \ (?).$$

Vorkommen:[4]) In der Rinde von Quebracho Colorado (Cebil colorado, Acacia colorado) und ist allem Anschein nach identisch (isomer) mit der Maletto- und Chinagerbsäure.

Darstellung: Das Material wird zuerst mit Chloroform extrahiert und sodann mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, wobei sich das Phlobaphen abscheidet. Die im Vakuum eingeengte Lösung wird mit Bleiacetat versetzt und das abgepreßt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung im Vakuum eingeengt. Die konz. alkoholische Lösung wird langsam in abs. Äther eingegossen. Hierbei fällt der Gerbstoff in hellen Flocken aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die so erhaltene Quebrachogerbsäure hat wahrscheinlich folgende Zusammensetzung: $C_{43}H_{50}O_{20}$ (?)[5]). Andererseits wird der Säure folgende Formel gegeben: $C_{16}H_{14}O_7(OCH_3)$ [6]). Die Quebrachogerbsäure stellt ein amorphes rotes Pulver dar. Bei der Alkalischmelze entsteht: Protocatechusäure, Phloroglucin und Resorcin. Beim Kochen des Monobromderivates: $C_{16}H_{14}BrO_8$ mit alkoholischem Kali entsteht Isovanillinsäure und eine bromhaltige Säure: $C_8H_2BrO_4$ (**Monobromquebrachylsäure,** Schmelzp. 119—120°) (Nierenstein).

Derivate: Die Quebrachogerbsäure liefert ein **Acetylderivat** vom Schmelzp. 204—205° (Strauß und Geschwender), ein **Benzoylderivat** vom Schmelzp. 215° und verschiedene **Bromverbindungen.**

Dem **Quebrachophlobaphen** liegt **Anthracen** zugrunde[7]).

Quercin, Quercinsäure, Eichenholzgerbsäure.

Mol.-Gewicht 336.
Zusammensetzung: 53,57% C, 3,57% H.

$$C_{15}H_{12}O_9 + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In allen Eichholzextrakten.

Darstellung: Man löst 1 T. käufliches Eichenholzextrakt in 20 T. Wasser und verdünnt die filtrierte Lösung. Der Rückstand wird 3—4 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid ausgezogen,

---

1) Trimble, The Tannins **2**, 74 [Philadelphia 1894]. — Hooper, The Agricultural Ledger Nr. 1 [Kalkutta 1902]. — Sack, Inspectie van den landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5 [1906].

2) Drabble u. Nierenstein, Quarterly Journ. of the Institute of Commercial Research in the Tropics **2**, 35 [1907]. — Nierenstein u. Webster, ib. **3**, 40 [1908]. — Drabble, ib. **3**, 33 [1908]. — Dekker, De Looistoffen, **2**, 138 [Amsterdam 1908].

3) Arata, Annal. d. l. Soc. Cientifica Argent. [Buenos-Aires 1879]. — Nierenstein, Collegium **1905**, 69; Collegium **1906**, 141; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4575 [1907]. — Nierenstein u. Webster, Collegium **1909**, 337. — Körner u. Petermann, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 206 [1906]. — Strauß u. Geschwender, ib. **19**, 1121 [1906]. — Geschwender, Beiträge z. Gerbstofffrage. Inaug.-Diss. [Erlangen 1906.]

4) Vgl. Dekker, De Looistoffen, **2**, 42 [Amsterdam 1908].

5) Strauß u. Geschwender, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1121 [1906].

6) Nierenstein, Collegium **1905**, 141.

7) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4575 [1907].

auf dem Wasserbade erhitzt und die filtrierte Lösung in Wasser gegossen. Das Pentaacetyl wird mit Wasser im Bombenrohr auf 135° zwei Stunden lang erhitzt, verdunstet und mit abs. Alkohol 2—3 mal ausgezogen. Der Alkohol wird bei Laboratoriumstemperatur verdunstet und der Rückstand (Böttinger)[1]. Hellgelbes Pulver, sehr hygroskopisch. Enthält eine Methoxylgruppe (?) (Körner)[2]. Die wässerige Lösung fällt Leim. Verliert ein H_2O bei 100°, das andere bei 130° (Böttinger). Mit Natriumamalgam behandelt, entstehen **Hydroquercinsäure** $C_{15}H_{16}O_6$ und **Querlacton** $C_5H_6O_3$ (Böttinger)[3]. Erstere soll ein Pentaacetylderivat liefern. Die den Gerbstoff begleitenden Zuckerarten sind: Galaktose, Xylose und Arabinose (?)[4].

Derivate: Pentaacetylquercin $C_{15}H_3O_9(C_2H_3O)_5$ (Böttinger). Pulver unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton usw. Beim Erhitzen auf 140° entsteht CO_2 und CH_3Cl. Bildet beim Bromieren $C_{15}H_{10}BrO_9(C_2H_3O)$ und $C_{15}H_2Br_4O_9(C_2H_3O)$ (?) (Böttinger).

Das **Phlobaphen** des Quercins gibt mit Brom in $CHCl_3$ ein in Alkohol kaum lösliches Derivat $C_{15}H_6Br_4O_8$ (Böttinger)[5].

Rhabarbergerbsäure.

Mol.-Gewicht: 402.

Zusammensetzung: 77,61% C, 6,46% H.

$$C_{26}H_{26}O_4 .$$

Vorkommen: In den verschiedenen Rheumwurzeln[6].

Darstellung: Fraktionierte Fällung mittels NaCl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Pulver, das durch **Rheumrot** $C_{40}H_{32}O_{18}$ verunreinigt ist und das 64% Zucker enthält. Dies **Rheotannoglucosid** zerfällt in Rheumrot, Zimtsäure, Gallussäure und Zucker[7]. Anderseits soll es aus zwei Glucotannoiden bestehen: **Glucogallin**[8] $C_{13}H_{16}O_{10}$, das in Gallussäure und Dextrose zerfällt und **Tetrarin** $C_{32}H_{32}O_{10}$, das Traubenzucker, Gallussäure, Zimtsäure und **Rheosmin** $C_{10}H_{12}O_2$ (einen Aldehyd) liefert[9]. Im Rhabarber soll auch Catechin vorkommen[10].

Sequiagerbsäure.[11]

Mol.-Gewicht 432.

Zusammensetzung: 58,33% C, 4,62% H.

$$C_{21}H_{20}O_{10} .$$

Vorkommen: In den Zapfen von Sequoia gigantea Torr.

Darstellung: Der blutrote alkoholische Extrakt wird tropfenweise in absoluten Äther gegossen und der Niederschlag rasch getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rötlichbraunes Pulver. In Alkohol, Wasser und Alkalien löslich. Unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. $FeCl_3$ gibt einen braunschwarzen Niederschlag. Beim Erhitzen in Glycerin entsteht Pyrogallol. 10 g Gerbsäure geben beim Kochen mit 2% Schwefelsäure: 0,45 g unveränderte Gerbsäure, 7,4 g Phlobaphen, 0,15 g Ätherlösliches und 0,0175 g Zucker (?).

Derivate: Hexaacetyl-Sequiagerbsäure $C_{21}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_6$. — **Hexabenzoyl-Sequiagerbsäure** $C_{21}H_{14}O_{10}(CO \cdot C_6H_5)_6$. — **Formaldehydverbindung** $(C_{21}H_{19}O_{10})_2CH_2$. — **Pentabrom-Sequiagerbsäure** $C_{21}H_{15}O_{10}Br_5$.

---

[1] Böttinger, Annalen d. Chemie **238**, 369 [1887].

[2] Körner, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 206 [1906].

[3] Böttinger, Annalen d. Chemie **263**, 110 [1892].

[4] Jedlicka, Collegium **1909**, 121; Chem. Centralbl. **1**, 1519 [1909]. Vgl. auch Böttinger, Annalen d. Chemie **259**, 132 [1890]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1598 [1881].

[5] Böttinger, Annalen d. Chemie **240**, 345 [1887].

[6] Kubly, Pharmaz. Zeitschr. (Rußland) **6**, 603 [1867]. — Tschirch u. Heuberger, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **1902**, 282. — Gilson, Chem. Centralbl., **1**, 722, 882 [1903].

[7] Tschirch u. Heuberger, l. c.

[8] Das Glucogallin von Gilson ist nicht identisch mit der Glykogallussäure von Feist (Chem.-Ztg. **32**, 918 [1908]).

[9] Gilson, l. c.

[10] Krembs, Zur Kenntnis des Catechins. Inaug.-Diss. Bern [1903].

[11] Heyl, Pharmaz. Centralhalle **42**, 383 [1901].

Sumachgerbsäure.

Vorkommen: In den Blättern der verschiedenen Rhusgattungen[1]).

Darstellung: Alkoholische und wässerige Abzüge werden am besten verwendet, aus denen dann der Gerbstoff durch teilweises Einengen im Vakuum und Fällen mit Äther gewonnen wird. Die Gerbsäure des sizilianischen Sumachs soll mit der Gallusgerbsäure[2]) $C_{14}H_{10}O_9$ identisch sein. Andererseits soll der Gerbsäure die Bruttoformel $C_{32}H_{30}O_{20}$ [3]) zukommen und soll diese eine OCH_3-Gruppe enthalten. Gegen die Annahme, daß die Sumachgerbsäure mit Gallusgerbsäure identisch sei, spricht auch, daß erstere eine physiologische Gerbsäure ist, während die Gallusgerbsäure pathologischen Ursprunges ist. Die Gerbsäure ist von **Quercitin**[4]) $C_{15}H_{10}O_7$ (vgl. dieses) als das Glucosid **Osyritin** $C_{27}H_{26}O_{15}$ begleitet. Beim Schmelzen mit Alkalien soll die Gerbsäure des Cap Sumachs Protocatechusäure liefern. Letztere soll mit der China- und Chinovagerbsäure (vgl. diese) identisch sein[5]).

Tannin.[6])

Mol.-Gewicht 322.

Zusammensetzung: 52% C, 3,5% H.

$$C_{14}H_{10}O_9.$$

Was die Konstitution des Tannins anbetrifft, so wird es einerseits als Digallussäure[7]) I, resp. Digallussäureglucosid, anderseits als ψ-Hexaoxybenzoylbenzoesäure[8]) II, wiederum als ein Gemenge von Digallussäure I und Leukotannin III aufgefaßt[9]). Seine Konstitution ist noch immer unter Diskusison.

CO—O— ; OH ; HO, OH, OH ; HOOC, OH

I

HO—CO—O ; HO, C*, OH ; OH, OH, OH

II

CH(OH)* — O ; OH ; HO, OH, OH ; HOOC, OH

III

---

[1]) Vgl. Dekker, De Looistoffen, 2, 85, Amsterdam [1908]; dieser Artikel enthält eine vollständige Aufzählung der verschiedenen Sumacharten.

[2]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie (Fresenius) **12**, 128 [1874]. Vgl. auch Günther, Pharmaz. Zeitschr. (Rußland) **9**, 161 [1870].

[3]) Strauß u. Geschwender, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1121 [1906] u. auch Geschwender, Beiträge z. Gerbstofffrage. Inaug.-Diss. Erlangen [1906].

[4]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 1131 [1897].

[5]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 1135 [1897]. Vgl. auch Schütt, Zur chemischen Charakteristik der Chinarinde. Inaug.-Diss. München [1900].

[6]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 231, 967 [1871]; Jahresber. üb. d. Fortschritte auf d. Gebiete d. reinen Chemie (W. Staedel) **1**, 638 [1873]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, **12**, 33 [1879]; **13**, 454 [1880]; Gazetta chimica ital. **25** (II) 437 [1897]. — Gauthier, Bulletin de la Soc. chim. de Paris **32**, 609 [1879]. — Löwe, Journ. f. prakt. Chemie **102**, 111 [1867]. — Grüttner, Archiv d. Pharmazie **231**, 278 [1898]. — Peabody, Amer. Journ. of Pharmacy **22**, 300 [1895]. — Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2497 [1906]. — Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3641 [1905]; **42** [1909]. Dagegen vgl. P. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898]; **32**, 1613 [1899]. — Flawitzki, Journ. d. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **22**, 362 [1890]; **30**, 448 [1898]. — Feist, Chem.-Ztg. **33**, 918 (1908). — Iljin, Journ. d. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **39**, 740 [1908]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1731 [1909]. — Lloyd, Chemical News **97**, 133 [1908]. — Kunz-Krause, Apoth.-Ztg. **37**, 734 [1897]; Archiv d. Pharmazie **237**, 256 [1904]. — Kunz-Krause u. P. Scheele, Archiv d. Pharmazie **237**, 257 [1904]. — Derselbe u. Richter, Archiv d. Pharmazie **245**, 28 [1907].

[7]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 231, 967 [1871]; Gazetta chimica ital. **25** (II) 437 [1897].

[8]) Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2497 [1906].

[9]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 3641 [1905]; **40**, 917 [1907]; **41**, 774, 3015 [1908]; **42**, 1122 [1909]; Chem.-Ztg. **31**, 880 [1907]; **34**, 126 [1909].

Vorkommen: Tannin ist der Gerbstoff der Eichengallen[1]), Knoppern, südeuropäischen Gallen[2]) (Quercus Aegilops), orientalischen Gallen[3]) (Quercus infectoria), chinesischen Gallen[2]) (Rhus semialata), der japanischen Gallen[2]) (Rhus semialata), Teeblätter[4]), der Castanearinde, des Castaneaholzes, des Sumachs[5]), der Hülsen von Caesalpinia coriaria[6]), der Blätter von Arctostaphylos Uva ursi[7]), von Arctostaphylos glauca[8]), von Hamamelis virginica[9]) und vieler anderer Pflanzen.

Darstellung: Galläpfel werden in einem Gemische aus 30 Vol. Äther, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (90%) ausgezogen. Die sirupdicke wässerige Lösung von einer etwaigen Ätherschicht abgegossen und mit einem doppelten Vol. Äther versetzt. Nach eintägigem Stehen hebt man die die Beimengungen enthaltende Ätherschicht ab und trocknet die wässerige Lösung im Wasserbade. Man erhält so das sog. Äthertannin. Handelstannin wird am besten so gereinigt, indem man 100 g Tannin in 100 ccm Wasser und 150 ccm Äther löst; es entstehen drei Schichten, von denen die unterste die meiste Gerbsäure enthält[10]).

Bildung: Obwohl die Identität nachfolgender Digallussäuren mit derjenigen des Tannins fraglich ist, so seien dieselben hier an dieser Stelle erwähnt. 1. **α-Digallussäure**[11]) $(OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$. Durch mehrstündiges Erwärmen eines sehr dünnen Breies von Gallussäure und $POCl_3$; beim Abdampfen einer mit Arsensäure versetzten wässerigen Gallussäurelösung amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Liefert bei trockner Destillation Pyrogallol. Erweicht bei 110—115°. Geht beim Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure völlig in Gallussäure über. Wird von NH_3 in Gallamid und gallasaures Ammoniak zerlegt. Verhält sich wie Tannin, gibt mit Alkaloiden, Albuminaten und Leimlösungen Niederschläge. **Phosphorderivate** $C_{14}H_8O_9 \cdot POCl$, $C_{14}H_8O_9 \cdot PCl$ und $C_{14}H_9O_9 \cdot PCl_3$ können hier erwähnt sein, ihre Existenz ist fraglich. **Pentaacetyldigallussäure** $C_{14}H_5O_9(C_2H_3O)_5$, kugelige Krystallaggregate. Schmelzp. 137°. Soll aus verdünntem Alkohol in schönen Krystallen erhalten worden sein[12]). Neuere Arbeiten[13]) auf diesem Gebiete machen es dagegen sehr wahrscheinlich, daß es sich bei der α-Digallussäure um ein Gemenge folgender arsenhaltiger Verbindungen der Gallussäure: $C_7H_7O_8As$, $C_{14}H_{11}O_{12}As$, $C_{26}H_{19}O_{16}As$ und $C_{12}H_{11}O_8As$ handelt. Phosphorsäure liefert eine **Phosphordrigallussäure** und Antimonsäure die Verbindungen: $C_7H_7O_8Sb$ und $C_{14}H_{11}O_{12}Sb$. Alle diese Verbindungen zeigen Eigenschaften von Tanninlösungen. 2. **β-Digallussäure**[14]) $C_{14}H_{10}O_9 + 2\,H_2O$. Bei halbstündigem Erhitzen von 5 g Gallussäureäthylester mit 4 g Brenztraubensäure und 20 g Vitriol im Wasserade. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$. **Pentaacetylderivat.** Krystallinisches Pulver. 3. **Fischers Digallussäure**[15]) $C_{14}H_{10}O_9$ oder $C_{14}H_{10}O_9 + C_7H_6O_5$. Synthetisch erhalten beim Kuppeln von Tricarbomethoxy-

---

[1]) G. Piepenbring, Grells Annalen für die Freunde der Naturlehre **3**, 51 [1786]. Vgl. Scheele, daselbst **4**, 1 [1787].

[2]) Gautier, Bulletin de la Soc. chim. de Paris **32**, 609 [1879].

[3]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 46 [1875].

[4]) v. Schröder, Deutsche Gerber-Ztg. **44**, 21 [1901].

[5]) Rochleder, Annalen d. Chemie **63**, 202 [1847]. Vgl. Hilger u. Tretzel, Chem. Centralbl. **1894**, Bd. I, 204. Vgl. auch B. Geschwender, Beiträge z. Kenntnis der Gerbstofffrage. Diss. Erlangen [1905].

[6]) Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 46 [1787]. Vgl. auch B. Geschwender, l. c.

[7]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 424 [1909].

[8]) de Graffe, Amer. Journ. of Pharmacie **68**, 313 [1896].

[9]) Grüttner, Archiv d. Pharmazie **236**, 278 [1898].

[10]) Bezüglich der verschiedenen Reinigungsmethoden des Tannins vgl.: Luboldt, Journ. f. prakt. Chemie **77**, 357 [1859]. — Proctor, Pharmac. Journ. **6**, 351 [1889]. — Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2497 [1906]. — Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907]; **42**, 3552 [1909]; auch Abderhaldens Handbuch d. Biochemischen Arbeitsmethoden, **2**, 996 [1909]. — Schidrowitz - Rosenheim, Journ. Chem. Soc. **3**, 873 [1898]. — Iljin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1735 [1909].

[11]) Schiff, Annalen d. Chemie **170**, 49 [1873]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 33 [1879]; **13**, 455 [1880]. Vgl. dagegen auch Freda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2033 [1878]; **12**, 1576 [1879]. — Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3151 [1897]; **32**, 1613 [1899].

[12]) Geschwender, Beitrag z. Gerbstofffrage, S. 67. Inaug.-Diss. [München 1906].

[13]) Biginelli, Gazetta chimica ital. **39** (II), 268, 283 [1909].

[14]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1476 [1884].

[15]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2890 [1909].

galloylchlorid mit Dicarbomethoxygallussäure. Mikroskopische dünne Prismen. Schmelzp. 275—280° (rasches Erhitzen).

Physiologische Eigenschaften: Beim Verfüttern von Tannin wird es hauptsächlich mit den Fäkalien als Gallussäure ausgeschieden, nur wenig Gallussäure tritt mit Harn auf[1]) Des weitern vgl. Hammalitannin und Gallussäure. Tannin soll die Xanthinkörperausscheidung wie diejenige der Harnsäure herabsetzen[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes Pulver. Schmeckt stark zusammenziehend. Löslich in Wasser und Alkohol. Fast unlöslich in absolutem Äther. Unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Mit Eisensalzen schwarzblaue bis schwarze Färbungen (Tinte)[3]). Ist optisch aktiv[4]). $[\alpha]_D = +65{,}8—76{,}5°$ [5]) (in Wasser), $[\alpha]_D = 22°$ [6]) (in Alkohol) und $[\alpha]_D = 19{,}4°$ [6]) (in Essigsäure). Seine Aktivität wird durch die Anwesenheit von Zucker[7]), durch seine Konstitution[8]) oder durch Anwesenheit einer zweiten aktiven Komponente erklärt[9]).

Beim Erhitzen auf 210° zerfällt Tannin in CO_2, Pyrogallol und **Melangallussäure**[10]) $C_6H_4O_2$. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht **Diphenylmethan**[11]). Kochen mit Schwefelsäure und verdünnter Kalilauge (alkoholisches Kali) liefert Gallussäure. Längeres Kochen mit Kalilauge liefert **Tannomelansäure**[12]) $C_6H_4O_3$ und **Tannoxylsäure**[12]) $C_7H_6O_5$. Beim Kochen mit Ammoniumsulfit **Gallamidsäure** $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. diese). Bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpersulfat, Luft usw. entsteht **Ellagsäure** $C_{14}H_6O_8$ (vgl. diese). Unterscheidet sich von Gallussäure durch den negativen Ausfall der Cyankaliumreaktion[13]). Gibt eine Reihe von Salzen mit den verschiedenen Metallen, wie auch Alkaloiden[14]). Bei der Reduktion mit Zinkstaub[15]) entsteht $C_{56}H_{48}O_{34}$, $[\alpha]_D^{18,4} = +24{,}1°$.

Derivate: Acetyltannin[16]) $C_{24}H_{20}O_{14}$ (?). Amorphes weißes Pulver. Schmelzp. 139° (Trimble), 129—131° (Nierenstein), 129° (Dekker), 146° (Nierenstein). $[\alpha]_{D\,15} = +10°$ (Aceton) und $[\alpha]_{D\,16} = +5{,}4°$ (in Chloroform) (Rosenheim und Schidrowitz), $[\alpha]_{D\,(?)} = +65{,}4°$

---

[1]) Schorn, Inaug.-Diss. [Halle 1897]. — Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 225 [1892]. — Lewin, Virchows Archiv f. pathol. Anat. **81**, 341 [1880]. — Harnack, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 115 [1897]; **29**, 1 [1898].

[2]) Vgl. Fränkel, Arzneimittelsynthese, 2. Aufl., S. 673 [Berlin 1906].

[3]) Vgl. F. W. Hinrichsen, Die Untersuchung von Eisengallustinten. [Stuttgart 1909].

[4]) van Tieghem, Annales d. Sc. Naturelles [V] **8**, 210 [1867]. — Flawitzki, Journ. d. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **22**, 362 [1890]; **30**, 748 [1898]. — Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898]; **32**, 1613 [1899]. — Schidrowitz u. Rosenheim, Journ. Chem. Soc. **73**, 885 [1898]. — Iljin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1731 [1909]. — Schiff, Chem.-Ztg. **19**, 1680 [1895]. — Rosenheim, Berichte d. Deutsch. chem Gesellschaft **42**, 2452 [1909]. — v. Lipmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4678 [1909].

[5]) Iljin, l. c.

[6]) Flawitzki, Journ. d. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **31**, 3167 [1898].

[7]) Feist, Chem.-Ztg. **33**, 918 [1908]. Vgl. dagegen Nierenstein, **34**, 126 [1909].

[8]) Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2497 [1906]. Vgl. dagegen Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907]; **41**, 77; auch Chem.-Ztg. **31**, 880, [1907].

[9]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907]; **41**, 77, 3015 [1908]; **42**, 1122, 3552 [1909]; auch Chem.-Ztg. **31**, 880 [1907]; **34**, 126 [1909].

[10]) Pelouze, Annalen d. Chemie **10**, 159 [1834].

[11]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3641 [1905]. — Vgl. Dekker, De Looistoffen **2**, 30 [1908].

[12]) Büchner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 175 [1847].

[13]) Young, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 227 [1885]. — Nierenstein, Chem.-Ztg. **34**, 126 [1909]. — Drabble u. Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907].

[14]) Bezüglich Verhalten von Tannin gegen Phenylhydrazin vgl. Böttinger, Annalen d. Chemie **256**, 341 [1890]. — Iljin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1735 [1909]. — Nierenstein, ib. 3552 [1909].

[15]) Iljin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 332 [1909].

[16]) Schiff, Annalen d. Chemie **170**, 72 [1873]. — Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1504 [1884]. — Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **3**, 35 [1875]. — Trimble, The Tannins Vol. 87 [Philadelphia 1900]. — Nierenstein, Collegium **1905**, 200. — Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2497 [1906]. — Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907]. — Rosenheim u. Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. **73**, 885 [1898].

(Dekker). Läßt sich auflösen in[1]): **Pentaacetyldigallussäure** $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 203—206° und **Pentaacetylleukotannin** $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot COOH$. Schmelzp. 166°. Pentaacetyltannin gibt bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat Ellagsäure und beim Verseifen Gallussäure. Bei der Reduktion (Zinkstaub in essigsaurer Lösung) geht Pentaacetyldigallussäure (Pentaacetyll-tannin) nach darauffolgender Acetylierung (Essigsäureanhydrid) in Pentaacetylleukotannin über. Letzteres liefert ein **Hexaacetylleukotannin** $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_2COOH$. Schmelzp. 159°. Bei der Oxydation liefert es **Purpurotannin** (C = 69,14, H = 2,84), dem **Naphthalin** zugrunde liegt. Beim Verseifen liefert es Gallusaldehyd und Gallussäure. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in saurer Lösung entsteht Trioxyglutarsäure. Vor kurzem hat Nierenstein[2]) über das **Carboäthoxylderivat** des Tannins eine vollständige Auflösung desselben in Digallussäure und Leukotannin ausgeführt. Das Tannin wurde durch Carboäthoxylieren in alkalischer Lösung und Behandeln mit Pyridin gewonnen. Nierenstein erhielt die **Digallussäure** $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$. Kleine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 268—270°, die Säure war optisch inaktive. Derivate: **Pentaacetyldigallussäure** $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln aus Alkohol und Essigsäure. Schmelzp. 211—214°. **Pentabenzoyldigallussäure** $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, flache Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 187—189°. **Pentacarboäthoxydigallussäure** $(C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kleine Würfel aus 25% Essigsäure. Schmelzp. 194—195°.

Bei der acetylierenden Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure bei Anwesenheit von Essigsäureanhydrid geht Pentaacetyldigallussäure in **l-d-Hexaacetylleukotannin** $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot \overset{*}{C}H(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ über. Kleine flache Würfel aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 154—155°. Über das Strychninsalz läßt sich dieses in **l-Hexaacetylleukotannin,** kleine mikroskopische Nädelchen, Schmelzp. 151°, $[\alpha]_D^{15^\circ} = -46°$ (in 25proz. Alkohol) und **d-Hexaacetylleukotannin,** kleine Schuppen aus Alkohol, Schmelzp. 153—154°, $[\alpha]_D^{15^\circ} = +121{,}5°$ (50proz. Alkohol) spalten.

Glykotannin[3]) $C_{34}H_{28}O_{22}$ (?). Glucosid des Tannins.

Benzoyltannin[4]) $C_{49}H_{30}O_{14}$. Schmelzp. 156°.

Methylotannin[5]) $C_{24}H_8O_7(OCH)_8$ oder $C_{25}H_{10}O_7(OCH_3)_8$ (?) (Diazomethan), $[\alpha]_D = 11° 44'$; anderseits wird auch $[\alpha]_D = 16° 40'$ (Dimethylsulfat) angeführt. Schmelzp. 124 bis 126° (Herzig und Tscherne), 125° (Herzig und Renner) erweicht schon bei 115°.

Teegerbsäure.

Vorkommen: In den Blättern der verschiedenen Teearten.

Darstellung:[6]) Schwarzer Tee, welcher fein zerrieben und zuerst im Bitterschen Apparat mit Chloroform vollständig extrahiert ist, wird mit Alkohol heiß ausgezogen und dann der Gerbstoff nach Fällung der Phlobaphene mit Wasser, entweder durch Ätherfällung oder das Bleisalz, dargestellt.

---

[1]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 917 [1907]; **41**, 77, 3015 [1908]; **42**, 1122 [1909]. Dagegen vgl. Herzig u. Renner, Monatshefte f. Chemie **30**, 543 [1909]. — Iljin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 332 [1909].

[2]) Nierenstein, noch nicht veröffentlicht.

[3]) Strecker, Annalen d. Chemie **81**, 248 [1852]; Journ. f. prakt. Chemie **59**, 191 [1853]; **62**, 434 [1854]. — Vgl. auch Feist, Chem.-Ztg. **33**, 918 [1908] u. Nierenstein, Chem.-Ztg. **34**, 126 [1909].

[4]) Böttinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2709 [1889]. — Grüttner, Archiv d. Pharmazie **236**, 278 [1898]. — Vournassos, Journ. de Pharmacie et Chemie **16**, 248 [1903]; Le tannin de la noix de galle [Paris 1903]. — Dekker, De Looistoffen **2**, 26 [1908]. — Nierenstein, Darstellung und Nachweis der Gerbstoffe in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 1000 [1909].

[5]) Herzig u. Tscherne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 989 [1905]. — Rosenheim, Proc. Chem. Soc. **1905**, 157. — Dekker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2497 [1906]. — Nierenstein, ib. **38**, 3641 [1905]. — Herzig, ib. **41**, 33 [1908]. — Herzig u. Renner, Monatshefte f. Chemie **30**, 543 [1909].

[6]) Strauß u. Geschwender, Zeitschr. f. angew. Chemie **9**, 1121 [1906]; auch Geschwender, Beiträge z. Gerbstofffrage. Inaug.-Diss. [Erlangen 1906].

Die Gerbsäure soll mit der Eichengerbsäure (vgl. diese)[1]) indentisch sein, außerdem enthalten die Teeblätter[2]) Gallussäure, Oxalsäure, Thein, Quercetin und zwei Gerbsäuren[3]) $C_9H_{10}O_5$ und $C_{13}H_{19}O_{10}$. Ob die letzteren mit der Kaffeegerbsäure und Chlorogensäure identisch sind, ist unentschieden. $[\alpha]_D = -177,3°$ [4])[5]).

Unechte Gerbstoffe.

Definition: Zu dieser Gruppe gehören eine Reihe von Gerbstoffen, die als solche beschrieben worden sind und die keine Fällung mit Gelatine geben. Für diese hat Dekker[6]) mit Recht den Namen „unechte Gerbstoffe" vorgeschlagen. Diese Gerbstoffe sind: die Kaffeegerbsäure und der Maté (vgl. Kaffeegerbsäure), der Gerbstoff von Portlandia grandiflora, Asperula odorata, Rubia tinctorum, Galium verum und aparine, Scrophularia nodosa, Ledam palustre, Calluna vulgaris, Humulus lupulus, Ipomoea acumina, Eupharasia officinalis und Helianthus annuus. Wir werden diese gemeinsam besprechen.

I. Gerbstoff von Portlandia grandiflora[7]) „china nova brasiliensis" $C_{14}H_{16}O_7 \cdot H_2O$, wahrscheinlich identisch mit Kaffeegerbsäure. Kommt auch in Cascarilla hexandra Wedd. vor. Beim Erwärmen auf 100° entsteht $C_{12}H_{12}O_5$.

II. Gerbstoff von Asperula odorata[8]) $C_{14}H_{18}O_9$, gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht $C_{12}H_{12}O_6$.

III. Gerbstoff von Rubia tinctorum[9]) $C_{14}H_{16}O_9 \cdot 7\,H_2O$, mit $FeCl_3$ grüne Färbung.

IV. Gerbstoff von Galium verum[10]) $C_{14}H_{16}O_{10}$. Untersucht wurden auch G. aparine und G. mollago. Die Gerbstoffe sollen ein Phlobaphen liefern.

V. Gerbstoff von Scrophularia nodosa[11]). Der Gerbstoff enthält 53,74% C und 6% H. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht **Hesperitin** $C_{32}H_{28}O_{12}$ (vgl. dieses).

VI. Gerbstoff von Ledam palustra[12]), auch „Leditansäure" genannt, soll der Xanthingruppe angehören. 52,1% C, 5,1% H.

VII. Gerbstoff von Calluna vulgaris $C_{14}H_{12}O_8$ [13]). Gehört zu den sog- Leditangerbstoffen, wahrscheinlich auch ein Xanthin.

VIII. Gerbstoff von Humulus lupulus[14]), „Hopfengerbsäure" $C_{25}H_{24}O_{13}$, beim Erhitzen auf 130° entsteht das Phlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. Beim Kochen mit Säuren das Phlobaphen $C_{38}H_{26}O_{19}$.

IX. Gerbstoff von Euphrosia officinalis[15]) $C_{32}H_{20}O_{17}$, wahrscheinlich identisch mit dem Gerbstoff von Pharbitis Nil (Ipomea acuminata).

X. Gerbstoff von Helianthus annuus[16]) $C_{14}H_{18}O_8$. Diese ist zu streichen, da sie **Chlorogensäure** $C_{32}H_{38}O_{19}$ ist (vgl. Kaffeegerbsäure).

---

1) Rochleder, Annalen d. Chemie **63**, 205 [1849].

2) Hlasiwetz u. Malin, Zeitschr. f. Chemie (Beilstein) **2**, 271 [1867].

3) Strauß u. Geschwender, l. c.

4) Nanninga, De bestanddeelen van het thee-extract; Verslag omtrent den staat van's Lands Platentuin, p. 115 [1904].

5) Bezüglich Einwirkung von Oxydasen auf die Teegerbsäure vgl. K. Aso, Botanisches Magazin Tokyo **14**, 179, 285 [1900]. — Sawamura, Bulletin of the Agricultural College Tokyo **5**, 237 [1902] u. Waghel, Chem.-Ztg. **27**, 280 [1903].

6) Dekker, De Looistoffen **2**, 72 [1809].

7) Hlasiwetz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **6**, 265 [1851].

8) R. Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **7**, 815 [1852].

9) E. Willigk, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **7**, 118 [1852].

10) R. Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **7**, 815 [1852]. — F. Vielguth, Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharmazie **5**, 187 [1856].

11) F. Koch, Archiv d. Pharmazie **222**, 48 [1895].

12) J. Willigk, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 302 [1852]. — F. Rochleder u. R. Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **11**, 371 [1853].

13) F. Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 681 [1852].

14) Etti, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 223 [1876]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1466 [1878]. — R. Siller, Zeitschr. f. Untersuchung von Nahrungs- u. Genussmitteln **18**, 241 [1909] (Literatur).

15) Enz, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmazie **8**, 175 [1859].

16) Ludwig u. Kromeyer, Archiv d. Pharmazie **99**, 1, 285 [1859]. — K. Gorter, Archiv d. Pharmazie **247**, 436 [1909].

Viridinsäure.

Vorkommen: In unreifen Kaffeebohnen [1]) und steht wahrscheinlich in genetischem Zusammenhang mit der Kaffeegerbsäure (vgl. diese). Aus den Javakaffeebohnen sind sechs verschiedene Viridinsäuren isoliert worden [2]).

Darstellung: Aus grünen Kaffeebohnen bei der Extraktion mittels Alkohol oder durch Oxydation von Kaffeegerbsäure (Rochleder).

Bruttoformel: $C_{14}H_{17}O_{11}$ (?). Amorphe braune Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Löst sich in Vitriol mit carminroter Farbe. Eine wässerige Viridinsäurelösung wird durch Alkalien grün gefärbt.

---

[1]) Rochleder, Annalen d. Chemie **63**, 197 [1848]. Vgl. auch Dekker, De Looistoffen, **2**, 145 [Amsterdam 1908].

[2]) Vlaanderen u. Mulder, Journ. f. prakt. Chemie **67**, 261 [1858].

Die Flechtenstoffe.

Von

O. Hesse-Feuerbach bei Stuttgart.

Unter Flechtenstoffe werden organische Verbindungen verstanden, welche nur in den Flechten oder Lichenen vorkommen und daher diesen Pflanzen eigentümlich sind. Diese Pflanzen sollen nach Schwendener[1]) Doppelwesen sein und aus Pilz und Alge bestehen, welche symbiotisch zusammenleben. Davon produzieren nur die Pilze die fraglichen Stoffe, welche entweder als Excrete oder Auswurfstoffe auf der Hyphenmembran abgeschieden sind oder auch als Ausscheidung auf der Grenze der sich berührenden Membranen angetroffen werden. Letzteres ist namentlich der Fall, wenn, wie in der Rinde, die Hyphenmembranen dicht zusammengefügt sind. Sind diese Stoffe krystallisiert, so gelingt schon die direkte Beobachtung derselben, namentlich an Hyphen des Markes und an denen der leprösen Form. So lassen sich z. B. an den Hyphen von Lepraria candelaris (Schaer.) prächtige Krystalle von Calycin beobachten. In anderen Fällen gelingt der Nachweis durch Farbenreaktionen bei Anwendung von Alkalien, Barytwasser, unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalklösung, unterchlorigsaures Natrium) oder durch Erzeugung von Verbindungen, welche entweder Krystalle bilden oder durch Färbungen ausgezeichnet sind.

Übrigens ist die Verteilung der Flechtenstoffe bei ein und derselben Flechte in deren Pilzanteil nicht immer gleichmäßig. So befindet sich z. B. die Salazinsäure, welche in Placodium alphoplacum der Hauptmenge nach in der Rinde auftritt, im Mark nur in geringer Menge. Wieder andere Flechtenstoffe treten nur in den Apothecien auf, und dann sind es die Enden der Paraphysen, welche diese Abscheidungen bedingen. Das sog. Stictaurin, eine additionelle Krystallisation von Calycin und Pulvinsäuredilacton, ist bei Sticta aurata sowohl im Mark wie in den Randsoredien enthalten, dagegen nur in der Rinde bei Callopisma vitellinum.

In bezug der Bildung der Qualität und Quantität der Flechtenstoffe sind verschiedene Faktoren von Einfluß, nämlich die Art der Flechte, die geographische Lage des Standortes derselben, das Substrat und meteorologische Verhältnisse. Daher erzeugt z. B. die Xanthoria parietina niemals Usninsäure, sondern Physcion, freilich dieses in relativ wechselnden Mengen, so daß die Flechte, wenn dem Sonnenlicht ausgesetzt, reichliche Mengen Physcion produziert, während sie im Schatten kaum noch Spuren davon hervorbringt, ja selbst bisweilen ganz frei davon ist. Ferner erzeugt die Evernia furfuracea in der Ebene Evernursäure, im Hochgebirge Olivetorsäure, Usnea longissima in Deutschland in 900 m Höhe Barbatinsäure, in Deutschostafrika in der gleichen Höhe Dirhizoninsäure, Evernia divaricata neben Divaricatsäure bald Usninsäure, bald keine Usninsure, Pertusaria communis auf Eichen andere Stoffe als auf Buchen oder Ahorn, Cladina silvatic im Tieflande d-Usninsäure, im Hochgebirge neben dieser Säure Silvatsäure. Urceolaria scruposa var. cretacea wurde in einem Jahre reich an Atranorin gefunden, während die gleiche Flechte an genau derselben Stelle gesammelt ein Jahr später kein Atranorin enthielt. Cladonia rangiformis zeigte zur Winterszeit einen Gehalt an Atranorin, während diese Säure in der Frühjahrs- und Sommerflechte, an der gleichen Stelle gesammelt, fehlte. Während die Hirtellsäure die d-Usninsäure in der Usnea florida, wenn diese auf Ebereschen, Buchen und Nadelhölzern vegetiert, stets begleitet, fehlt diese Säure gänzlich in der gleichen Flechte auf Cinchonarinden. Andererseits wird die d-Usninsäure

[1]) Schwendener, Beiträge z. wissensch. Botanik, Heft II, III u. IV [1860/68], herausgeg. von Nägeli.

in allen Arten und Formen der Gattung Usnea angetroffen, wie die Fumarprotocetrarsäure in der Cetraria islandica niemals fehlt, mag dieselbe eine Form haben wie sie will und gleichviel, wo, wie und in welcher Jahreszeit oder unter welchen meteorologischen Verhältnissen dieselbe gewachsen ist. Der chemische Befund reicht somit nicht immer aus, um darauf die Art der Flechte feststellen oder selbst die Flechten klassifizieren zu können.

Die meisten Flechtenstoffe verändern sich leicht und sind namentlich sehr empfindlich gegen überschüssige ätzende Alkalien und alkalische Erden. Zudem bilden viele dieser Stoffe mit letzteren unlösliche Verbindungen. Sofern letzeres nicht der Fall ist, läßt sich zum Extrahieren der Flechten noch am ehesten verdünnte Kalkmilch verwenden, da deren Alkalinität wegen der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser unbedeutend ist. Gleichwohl ist auch bei Anwendung von diesem Extraktionsmittel ein rasches Arbeiten erforderlich, da oft sehr bald Hydrolyse des Flechtenstoffes und Abscheidung von Kohlensäure bzw. Bildung von Calciumcarbonat eintritt. Daher empfiehlt sich zur Darstellung der Flechtenstoffe solche Lösungsmittel anzuwenden, die indifferent sind und dabei, wie z. B. Wasser, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, diese Stoffe nur lösen, ohne einen sonstigen Einfluß auf dieselben auszuüben. Am geeignetsten erweist sich hierzu alkoholfreier Äther. Zwar sind viele krystallisierte Flechtenstoffe fast unlöslich in Äther, allein diese Stoffe sind mit wenigen Ausnahmen auf den Hyphen so fein zerteilt, daß der Äther sie schlank aufnimmt. Diese Extraktion kann nun in der Art erfolgen, daß die Flechten mit Äther am Rückflußkühler infundiert oder einfach mit überschüssigem Äther ausgekocht werden oder endlich, daß der Äther kontinuierlich auf die Flechtenmasse fließt und daraus die gesättigte Ätherlösung verdrängt. In den beiden ersten Fällen wird dann die Ätherlösung bis auf ein gewisses Volumen, etwa bis auf $^1/_4$ der Flechtenmasse, durch Destillation konzentriert, während im letzten Falle diese Konzentration sich ganz von selbst ergibt, indem mit einem gewissen Quantum Äther ganz beliebige Quanten Flechte extrahiert werden können. Bei dieser letzteren Extraktion befinden sich Äther und Flechtenmasse je in einem besonderen Behälter und erfolgt dieselbe in der Art, daß die im Siedegefäß entwickelten Dämpfe durch einen vorgelegten Kühler kondensiert werden und dann der Äther durch die Flechtenmasse hindurch in das Siedegefäß zurückfließt; es bringt also der Äther im Kreislauf die ätherlöslichen Stoffe der Flechte aus derselben in das Siedegefäß. Ist die Flechte reich an diesen Stoffen oder sind dieselben sehr schwer löslich in Äther, so erfolgt unmittelbar im Siedegefäß eine Abscheidung, die, um Wiederholung im folgenden zu vermeiden, A genannt werden mag. Von dieser Abscheidung wird nach etwa 12 Stunden die Lösung getrennt, diese mit einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat gewaschen und nunmehr die Ätherlösung bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, worauf in der Regel eine weitere Abscheidung erfolgt, die C genannt werden mag. Diese Abscheidung wird durch Absaugen, Abspülen mit Äther, Alkohol oder Benzol von der Mutterlauge und von Farbstoffen tunlichst getrennt. Andererseits wird die Bicarbonatwaschung mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser abdestilliert, wobei ein Rückstand bleibt, der mit Bezug auf die Bicarbonatwaschung B genannt werden mag. A ist nun eventuell ein Gemenge von Säuren und indifferenten Stoffen, B besteht aus den vorhandenen Säuren und C aus den vorhandenen indifferenten Stoffen. Jedoch enthält C auch bisweilen gewisse Säuren, da manche Säuren, wie z. B. die Usninsäure, sehr schwer in die Bicarbonatlösungen übergehen. Um aus A und C die etwa vorhandenen Säuren wegzunehmen, wird, wenn sich kein indifferentes Lösungsmittel, wie z. B. Benzol oder Chloroform, anwenden läßt, wässerige Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat angewandt und dann wohl auch noch Sodalösung.

Bisweilen erfordert diese Ätherextraktion eine längere Zeit, 24 und mehr Stunden, und wird, wie z. B. bei der Cetraria islandica wegen der Fumarprotocetrarsäure, selbst nach Wochen nicht vollständig. Dieses Ziel wird aber binnen weniger Stunden erreicht, wenn das Extraktionsmittel, der Äther, mit einem anderen, mit Aceton, vertauscht wird. Wenn daher die Extraktion mit Äther nach 24 Stunden, wie in einem Parallelversuch im Soxhlet ermittelt werden kann, keine vollständige ist, so wird dann in gleicher Weise mit Aceton extrahiert, das in allen Fällen genügt, aber die Flechtenstoffe meist mit anderen Stoffen gemengt liefert, deren Beseitigung nicht immer leicht ist.

Anstatt der Extraktion mit Äther kann eine solche mit Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder selbst sogleich mit Aceton erfolgen; allein die Ätherextraktion ist den Extraktionen mit anderen Flüssigkeiten schon deshalb vorzuziehen, als dieselbe bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher nach den bisherigen Erfahrungen eine Veränderung dieser Stoffe ausgeschlossen erscheint. Äthylalkohol oder Holzgeist, wie überhaupt Alkohole, sind zur

Extraktion der Flechten dann nicht verwendbar, wenn diese verändernd auf die Flechtenstoffe einwirken.

Was dann die Beschaffenheit der zu extrahierenden Flechtenmasse betrifft, so genügt in den meisten Fällen eine gröbliche Zerkleinerung derselben; wird auf die Gewinnung der letzten Spuren der Flechtenstoffe verzichtet, so können die Flechten unmittelbar, d. h. ohne daß sie zerkleinert werden, angewandt werden, wodurch der Vorteil erreicht wird, daß einesteils die in der Alge vorhandenen gefärbten Substanzen (Chlorophyll usw.) kaum gelöst werden und anderenteils die Flechte noch als Beleg gelten kann.

Gegenwärtig sind rund 180 Stoffe aus den Flechten dargestellt worden, von denen eine größere Anzahl wegen Mangel an Material nicht analysiert werden konnte, während bei anderen wohl die prozentische Zusammensetzung ermittelt ist, aber die empirische Formel nicht sicher festzustellen war. Bei wieder anderen Flechtenstoffen konnte zwar diese Formel festgestellt, aber nicht sicher ermittelt werden, ob diese Körper der aliphatischen oder der aromatischen Reihe angehören. Nur bei wenigen Flechtenstoffen ist die Konstitution und damit die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Reihe bekannt. Unter diesen Umständen wurde im nachstehenden die folgende Gruppierung zugrunde gelegt, wobei jedoch bemerkt sei, daß vielleicht der eine oder andere Stoff bei einer nochmaligen Untersuchung anders eingereiht werden muß, als jetzt nach den vorliegenden Angaben geschehen konnte. Diese Gruppierung ist folgende:

A. Kohlenhydrate und Zucker, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform oder Aceton.

B. Flechtenstoffe, unlöslich oder schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Äther, Benzol, Chloroform oder Aceton.

I. Farblose Substanzen, welche in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung Färbungen geben.

Erste Gruppe: Säuren, deren alkoholische Lösung Lackmus deutlich rötet, sowie deren Anhydride (Lactone).

Zweite Gruppe: Stoffe, deren alkoholische Lösung keine Einwirkung auf Lackmus ausübt und die keine Anhydride von Säuren sind.

II. Farblose Substanzen, welche in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung irgendwelche Färbung geben.

Erste Gruppe: Säuren, deren alkoholische Lösung Lackmus deutlich rötet, sowie deren Anhydride.

Zweite Gruppe: Stoffe, deren alkoholische Lösung keine oder kaum Einwirkung auf Lackmus ausübt und die keine Anhydride von Säuren sind.

III. Gefärbte Substanzen:

Erste Gruppe: Usninsäuresippe.

Zweite Gruppe: Pulvinsäuresippe.

Dritte Gruppe: Thiophansäuresippe.

Vierte Gruppe: Physcionsippe.

Fünfte Gruppe: Substanzen, deren Stellung oder Zugehörigkeit unbekannt oder zurzeit noch unsicher erscheint.

IV. Stickstoffhaltige Flechtenstoffe.

Die einzelnen Stoffe werden in der betreffenden Abteilung alphabetisch angeführt, so zwar, daß Isoverbindungen den Stammverbindungen angereiht sind.

A. Flechtenstoffe, unlöslich in Äther, Benzol oder Chloroform, löslich in Wasser.

Kohlenhydrate und Zucker.

dl-Erythrit, Everniin, Lichenidin, Lichenin, Isolichenin, Lichenstärke, Usnin vergleiche Kapitel **Kohlenhydrate.**

B. Flechtenstoffe, löslich in Äther, Benzol, Chloroform oder Aceton.

I. Farblose Stoffe,
geben in ihrer alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung keine Färbung. Gehören meist der Fettreihe an.

Erste Gruppe.

Säuren und Anhydride von Säuren.

Aspicilsäure.

Vorkommen: In Aspicilia gibbosa (Körber)[1].

Darstellung: Die Fraktion B wird mit verdünntem Alkohol behandelt, wobei die Aspicilsäure ungelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus heißem verdünnten Alkohol flache, bei 119° schmelzende Nadeln, kratzend schmeckend. In Äther und Benzol leicht, in Benzin weniger löslich, löst sich ohne Färbung in Alkalien, nicht in konz. Schwefelsäure. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium einen weißen flockigen Niederschlag.

Caperatsäure.

Mol.-Gewicht 430,3.
Zusammensetzung: 61,35% C, 8,90% H.

$$C_{22}H_{38}O_8 = C_{18}H_{33}O_2 \begin{cases} COOCH_3 \\ (COOH)_2 \end{cases}$$

Vorkommen: In Parmelia caperata L.[2]), Mycoblastus sanguinarius L.[3]), Cetraria glauca Ach.[3])[4]).

Darstellung: Bei Anwendung von P. caperata aus Ätherfraktion B. Diese wird mit wenig Äther behandelt, wodurch die Caprarsäure und der größte Teil der vorhandenen Usninsäure abgeschieden werden, der Äther sodann abdestilliert, der Rückstand mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und durch Kaliumbicarbonat der letzte Rest von Usninsäure in Form von Usneat beseitigt. Aus der nunmehrigen Lösung ist die Caperatsäure durch Fällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther darzustellen. Bei Anwendung von Cetraria glauca besteht die Fraktion B nur aus Caperatsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Äther hinterläßt die Säure bei seiner Destillation zunächst als Öl, das bald erstarrt. Aus heißem Eisessig oder Alkohol wird die Säure auf Zusatz von heißem Wasser in Blättchen und Nadeln vom Schmelzp. 132° abgeschieden. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, wenig in Petroläther und wird aus der Benzollösung durch letzteren in körnigen Krystallen abgeschieden. Löst sich leicht in verdünnter Lösung von Kaliumbicarbonat, Kalium- und Natriummonocarbonat, Ammoniak und Alkalien, die dann sämtlich beim Erhitzen stark schäumen.

Derivate: Bariumsalz $C_{22}H_{36}O_8Ba$, weißer, flockiger Niederschlag.

Silbersalz $C_{22}H_{36}O_8Ag_2$, weißer, amorpher Niederschlag, bräunt sich am Licht und schmilzt gegen 100° unter Zersetzung.

Caperatid

$$C_{22}H_{36}O_7 = C_{18}H_{33}O_2 \begin{cases} COOCH_3 \\ CO \searrow \\ CO \nearrow \end{cases} O$$

entsteht beim 4 stündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 85°. Farblose, atlasglänzende Blättchen, unlöslich in Kaliummonocarbonat, löst sich aber beim Erhitzen damit, indem es in Caperatsäure übergeht.

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 494 [1904].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 427 [1898].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 305, 311 [1899].
[4]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Norcaperatsäure $C_{21}H_{36}O_8 = C_{18}H_{33}O_2 \cdot (COOH)_3$. Caperatsäure wird mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. erhitzt. Krystallisiert aus heißer Essigsäure in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 110°. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium das **Bariumsalz** $(C_{21}H_{33}O_8)_1Ba_3$ als weißen, flockigen, amorphen Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Fimbriatsäure.

Vorkommen: In Cladonia fimbriata L. var. simplex Weis[1]).

Darstellung: Die Flechte wird wiederholt mit Aceton ausgekocht, die Lösung konzentriert, nach 24stündigem Stehen derselben das Abgeschiedene beseitigt und die nunmehrige Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Dabei hinterbleibt eine krystallinische Masse, der die Fimbriatsäure durch kochendes Benzol zu entziehen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther schießt die Säure beim langsamen Auskrystallisieren in meist rhombischen Blättchen, aus Benzol in Nädelchen an. Äther, Alkohol und heißes Benzol lösen leicht, kaltes Benzol schwer. Kalilauge und Kaliumcarbonat lösen leicht und ohne Gelbfärbung, ingleichen Sodalösung, welche dann Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur sofort reduziert. Die kalischen Lösungen schäumen beim Schütteln. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach bräunlicher Farbe.

Fureverninsäure.

Vorkommen: In Evernia furfuracea L. aus der Nähe von Wildbad[2]).

Darstellung: Die Rohsäure, erhalten durch Behandlung der ätherischen Extraktionslösung mit Kaliumbicarbonatlösung, wird mit Benzol gekocht, wobei sich dasselbe eventuell rot färbt. Die Lösung wird verdunstet und die etwa rot gefärbten Krystallaggregate, die sich dabei ausscheiden, in ätherischer Lösung durch Tierkohle entfärbt, dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße, kuglige Aggregate, bei 118° schmelzend, löst sich leicht in Äther und Alkohol. Letztere Lösung rötet Lackmuspapier, gibt keine Färbung sowohl mit Eisenchlorid wie mit Chlorkalklösung. Löst sich in Kali- oder Natronlauge, in Ammoniak oder Sodalösung und wird daraus durch Salzsäure unverändert abgeschieden.

Furevernsäure.

Vorkommen: In (älterer) Evernia furfuracea L.[3]).

Darstellung: Die Rohsäure wird in heißem Benzol gelöst und dazu heißes Ligroin bis zur beginnenden Trübung gebracht. Es scheidet sich zunächst eine schwarze pechartige Masse ab, worauf die Abscheidung der Furevernsäure, falls dieselbe zugegen ist, in hübschen Nadeln statthat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Säure bildet krümlige, aus kleinen Prismen bestehende Massen, schmilzt bei 197° unter Zersetzung, löst sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in kaltem Benzol, nicht in Ligroin. Ihre alkoholische Lösung gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgendwelche Färbung. Löst sich leicht in Ammoniak oder Kalilauge; erstere Lösung gibt mit Chorbarium einen flockigen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure löst farblos, allmählich färbt sich aber diese Lösung bräunlich.

Hirtasäure.

Mol.-Gewicht 312,19.

Zusammensetzung: 61,50% C, 7,69% H.

$$C_{16}H_{24}O_6 = C_{15}H_{21}O_5 \cdot (OCH_3).$$

Vorkommen: In Usnea hirta Hoffm. auf Cinchonarinden von Sothupara, Madras[4]).

Darstellung: Aus der Ätherfraktion B, von Barbatinsäure zu trennen. Aus der alkoholischen Lösung beider Säuren scheidet sich auf Zusatz von heißem Wasser erst Barbatinsäure

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 26 [1907].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 21 [1907].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 20, 22 [1903].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 129 [1906].

in Nadeln, dann die Hirtasäure in Blättchen ab. Sobald die Abscheidung der letzteren beginnt, wird die Lösung abgezogen und nun bei 30—40° freiwillig verdunsten gelassen, bis eine harzige Abscheidung beginnt. Die jetzt abgesaugte Krystallmasse wird mit lauwarmem Alkohol behandelt, wobei ein paar derbe Krystalle von Barbatinsäure abgeschieden werden und letztere Manipulation so oft wiederholt, bis die Krystallisation nur aus Blättchen besteht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombische Blättchen, in Masse jedoch gelblich erscheinend, sintern gegen 130° und schmelzen bei 136—137°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Kalilauge und in wässeriger Kaliumbicarbonatlösung mit gelblicher Farbe; ein größerer Überschuß dieses Carbonates scheidet das **Kaliumsalz** $C_{16}H_{23}O_6K$ als Gallerte ab. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur nahezu farblos; beim Erwärmen wird die Lösung erst gelb, dann rötlich. Konz. Salpetersäure löst bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erwärmen bildet sich aber ohne Entwicklung roter Dämpfe aus der Hirtasäure eine gelbe Substanz. Mit Jodwasserstoffsäure bildet die Säure unter Entwicklung von CH_3J **Norhirtasäure,** welche der Lösung durch Äther zu entziehen ist und in kleinen weißen Nadeln krystallisiert.

Hirtinsäure.

Vorkommen: Usnea hirta L. (Usnea barbata var. hirta L.) von einem Holzzaune zu Querenstede (Oldenburg)[1].

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther ausgekocht, die Lösung durch Destillation konzentriert und die nunmehrige Lösung von der abgeschiedenen Krystallmasse getrennt. Der Mutterlauge entzieht nun Alkalibicarbonat die Hirtinsäure neben etwas Usninsäure und einem Bitterstoff. Salzsäure scheidet hieraus dieses Gemenge ab, aus dem zunächst kaltes Benzol den Rest Usninsäure, heißes Benzol dann die Hirtinsäure aufnimmt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schneeweiße, silberig glänzende, rhombische Blättchen, geschmacklos, bei 98° schmelzend, leicht löslich in Äther, Alkohol, heißem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol. In Alkalien und deren Carbonaten leicht und ohne Färbung löslich. Ihre Auflösungen in wässerigen Alkalien schäumen beim Schütteln wie Seifenlösungen, ihre Lösung in Soda reduziert Permanganat.

Lecasterid.

$$C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{18}O_2 \cdot CO.$$

Vorkommen: In Lecanora sordida (Pers.) Th. Fr. var. Swartzii Ach.[2].

Darstellung: Aus der Ätherfraktion C, die neben Lecasterid noch Atranorin enthält, welche durch wenig heißen Alkohol getrennt werden können, wobei das Lecasterid in Lösung geht. Entsteht auch aus Lecasterinsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 105°, leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, namentlich in Alkohol. Wird die Chloroformlösung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich letztere intensiv rot. In Soda und Kaliumbicarbonatlösung ist es bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich; beim Erhitzen damit löst es sich aber, indem es in Lecasterinsäure übergeht.

Lecasterinsäure.

Mol.-Gewicht 204,16.
Zusammensetzung: 58,77% C, 9,87% H.

$$C_{10}H_{20}O_4 = C_9H_{19}O_2 \cdot COOH.$$

Vorkommen: In Lecanora sordida (Pers.) Th. Fr. var. Swartzii Ach.[3].

Darstellung: Bei der Extraktion der Flechte mit Äther scheidet sich zunächst die im wesentlichen aus Thiophansäure und Atranorin bestehende Fraktion A ab. Die nun folgende Fraktion B besteht neben kleinen Mengen von Thiophansäure aus Roccellsäure und Lecasterin-

[1] Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 328 [1903].
[2] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 494 [1898].
[3] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 495 [1898].

säure, welches Gemenge in heißem Chloroform gelöst wird. Nach dem Erkalten ist die Lecasterinsäure neben wenig Roccellsäure in Lösung, die nun in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbarium fraktioniert werden, wobei das lecasterinsaure Barium zuletzt ausfällt. — Aus Lecasterin entsteht die Säure durch Erhitzen mit Sodalösung bzw. mit Kaliumbicarbonatlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blätter vom Schmelzp. 116°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Eisessig, nicht in Wasser. Über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt macht sich ein fettartiger Geruch bemerkbar, entbindet mit Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl. Löst sich leicht in Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in weißen Flocken gefällt.

Derivate: **Bariumsalz** $(C_{10}H_{19}O_4)_2Ba$. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird mit Chlorbarium gefällt. Weißer voluminöser Niederschlag, wenig löslich in heißem Wasser.

Silbersalz $C_{10}H_{19}O_4Ag$, weißer, flockiger, amorpher Niederschlag, sehr empfindlich gegen Licht.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$, durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung erhalten, ist ein leicht bewegliches, gelbes Öl, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Sodalösung.

Leiphämsäure.

Mol.-Gewicht 390,37.
Zusammensetzung: 67,62% C, 11,87% H.

$$C_{22}H_{46}O_5.$$

Vorkommen: In Haematomma leiphaemum Ach.[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei sich Atranorin, Zeorin und Leiphämin fast vollständig abscheiden. Das Filtrat hiervon enthält die Leiphämsäure, die, nachdem sie auskrystallisiert ist, mittels Petroläther gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim Auskrystallisieren aus Äther scheidet sich die Leiphämsäure in großen Nadelbüscheln ab, schmilzt bei 114—115°, löst sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, ziemlich gut auch in kochendem Petroläther. Löst sich in den wässerigen, einfach kohlensauren Alkalien farblos und leicht, schwer dagegen in Natriumbicarbonatlösung. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen ins Rotbraune übergehender Farbe. Permanganat wird von der Auflösung der Säure in Soda nicht reduziert.

Lepranthasäure.

Mol.-Gewicht 304,26.
Zusammensetzung: 78,88% C, 10,60% H.

$$C_{20}H_{32}O_2.$$

Vorkommen: In Lepranthа impolita Ehrh., Körber = Arthonia pruinosa Ach.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther ausgekocht und die Lösung dann bis auf ein geringes Volumen konzentriert. Die hierbei sich ausscheidende Krystallmasse wird beseitigt, das Filtrat mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und aus der letzteren die Lepranthasäure, gemengt mit Lecanorsäure, durch Salzsäure abgeschieden. Heißes Benzol entzieht diesem Gemenge die Lepranthasäure, welche dann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Benzol und schließlich aus kleinen Mengen verdünntem heißen Alkohol zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rechteckige oder quadratische Blättchen, nicht bitter schmeckend, glasglänzend, vom Schmelzp. 111—112°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Äther und Alkohol, heißem Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem, schwachen Alkohol. Löst sich in Natriumbicarbonat; ihre Auflösungen in wässerigen Alkalien schäumen beim Schütteln. Konz. Schwefelsäure löst ohne Gelbfärbung.

---

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 350 [1903].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 51 [1904].

Leprarsäure.

Vorkommen: In Lepraria chlorina Stenh., auf Gneis und Glimmerschiefer bei St. Anton[1]).

Darstellung: Der Ätherauszug, welcher aus dieser Flechte erhalten wird, ist mit Kaliumbicarbonatlösung ein- oder zweimal zu waschen, die Waschflüssigkeit mit Salzsäure zu übersättigen und mit Äther auszuschütteln. Bei der Destillation des Äthers hinterbleibt nun ein Krystallgemisch von gelben (Vulpinsäure) und weißen (Leprarsäure) Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mechanisch getrennt werden können. Dann werden die weißen Krystalle durch wiederholtes Umlösen in verdünntem heißen Alkohol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in zarten weißen Nadeln vom Schmelzp. 228°, löst sich leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und zeigt in dieser sauer reagierenden Lösung weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgendwelche Färbung. Löst sich in Kali- oder Natronlauge, Kaliummono- und -bicarbonat oder in Ammoniak leicht und farblos; letztere Lösung gibt mit Chlorbarium keinen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur farblos; beim schwachen Erwärmen färbt sich diese Lösung erst gelb, dann intensiv grün und schließlich blau.

Lichesterinsäure und α-Lichesterinsäure.

Siehe **Protolichesterinsäure** bzw. **Proto-α-Lichesterinsäure.**

Orbiculatsäure.

Mol.-Gewicht 412,29.
Zusammensetzung: 64,03% C, 8,79% H.

$$C_{22}H_{36}O_7.$$

Vorkommen: In Pertusaria communis DC. β variolosa Wallr. var. orbiculata Ach., auf Buchen = Pertusaria communis var. faginea[2]).

Darstellung: Wird bei der Ätherextraktion der Flechte in Fraktion B erhalten, die aus Aceton umzukrystallisieren ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fettglänzende, bei 82° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol, sowie in Alkalien und Ammoniak. Letztere Lösung gibt mit Chlorbarium oder Silbersalpeter keine Fällung. Nahezu geschmacklos, verursacht aber bald Kratzen und anhaltenden Hustenreiz. Enthält keine Alkylgruppe.

Oxyroccellsäure.

Mol.-Gewicht 316,25.
Zusammensetzung: 64,50% C, 10,19% H.

$$C_{17}H_{32}O_5.$$

Vorkommen: In Roccella Montagnei Bél.[2]), R. peruensis Krempelh.[3]), R. tinctoria (L.) Ach.[3]), R. fuciformis (L.) DC.[3]), R. phycopsis Ach.[4]), Lepraria farinosa Ach.[5]), L. latebrarum Ach.[6]), Pannaria lanuginosa Ach.[7]).

Darstellung: Die Rocc. Montagnei (peruensis, fuciformis, phycopsis) wird mit Äther extrahiert, von dem abgeschiedenen Erythrin abfiltriert, die Lösung sodann verdunstet und der Rückstand durch wiederholtes Umlösen aus heißem Eisessig von den letzten Resten von Erythrin befreit. Die Masse wird dann in wässerigem Kaliumcarbonat gelöst und darein 2 bis 3 Stunden lang Kohlensäure geleitet, wobei sich die etwa vorhandene Roccellsäure in ihrem

---

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 541. — Zopf (Annalen d. Chemie **338**, 43) fand in derselben Flechte von St. Anton keine Leprarsäure.
2) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 552 [1901].
3) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 258, 264, 267 [1898].
4) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 134 [1905].
5) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 546 [1899].
6) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 67 [1903].
7) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 541 [1901].

Kaliumsalz abscheidet. Die klar filtrierte Lösung wird hierauf mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Der jetzt bleibende Rückstand wird durch Umlösen in heißem Eisessig gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, sich fettig anfühlende Blättchen und Nadeln vom Schmelzp. 128°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, wenig in kaltem Eisessig. Wässerige Boraxlösung löst beim Erwärmen die Säure reichlich und scheidet sie beim Erkalten wieder ab.

Derivate: Das **Bariumsalz** $C_{17}H_{30}O_5Ba$ entsteht beim Vermischen der alkoholischen Säurelösung mit Chlorbarium; weißer Niederschlag, der bald kleine Nadeln bildet.

Das **Silbersalz** $C_{17}H_{30}O_5Ag_2$, in analoger Art erhalten, ist ein weißer, flockiger Niederschlag. Bei der Behandlung der Säure mit Essigsäureanhydrid bei 85° entsteht die Verbindung $C_{34}H_{62}O_9 = 2\,C_{17}H_{32}O_5 - H_2O$, welche aus heißem Eisessig umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmelzp. 121° bildet. Beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat geht diese Verbindung in Oxyroccellsäure über.

Das **Anhydrid** $C_{17}H_{30}O_4$ entsteht beim Erhitzen der Säure auf 160°. Fettglänzende Blättchen, erweichen gegen 60°, schmelzen aber erst bei etwa 82°, leicht löslich in Äther und Alkohol; letztere Lösung reagiert neutral. Kali- oder Natronlauge führt das Anhydrid rasch in Oxyroccellsäure über.

Paralichesterinsäure.

$C_{20}H_{34}O_5$.

Vorkommen: In verschiedenen Varietäten von Cetraria islandica L.[1])

Darstellung: Die Protosäure läßt nach ihrer Überführung in Lichesterinsäure bzw. in α-Lichesterinsäure bisweilen einen kleinen Gehalt an Paralichesterinsäure erkennen, welche durch wenig Äther abzuscheiden ist, in welchem sich dieselbe schwer löst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Blättchen, ebenso löslich in verdünntem Alkohol oder in Eisessig wie die Proto-α-Lichesterinsäure, aber bedeutend schwerer löslich in Äther als jene, schmilzt bei 182—183°.

Pertusarsäure.

Mol.-Gewicht 408,29.
Zusammensetzung: 67,59% C, 8,88% H.

$C_{23}H_{36}O_6$.

Vorkommen: In Pertusaria communis DC. var. variolosa Wallr. auf Eichen[2]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion dieser Flechte wird die Pertusarsäure mit in Fraktion B erhalten. Wird die Fraktion mit wenig Äther behandelt, so geht die Pertusarsäure in Lösung, welche in derselben durch Tierkohle entbittert, d. h. von Pikropertusarsäure befreit werden kann. Jedoch setzt diese Reinigung einen nur geringen Gehalt an letzterer Säure voraus; ist letzterer Gehalt ein größerer, so führt wiederholte Krystallisation aus wenig heißem Aceton zum Ziel.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln oder schöne, anscheinend rhombische Blättchen vom Schmelzp. 103°. Geschmacklos, jedoch verursacht Kauen derselben heftiges Kratzen, Hustenreiz. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich gut in heißem, kaum in kaltem Benzin, nicht in Wasser. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge; konz. Kalilauge scheidet daraus das Kaliumsalz in weißen Flocken ab. Löst sich auch leicht in einfach- und zweifachkohlensaurem Kalium und in Ammoniak; letztere Lösung gibt mit Silbersalpeter einen weißen, gelatinösen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag des **Silbersalzes** $C_{23}H_{35}O_6Ag$, mit Chlorbarium einen flockigen Niederschlag, der sich jedoch in reinem Wasser bedeutend löst.

---

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 549 [1898]; **62**, 358 [1900].

2) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 502 sowie neuere, noch nicht veröffentlichte Untersuchung dieser Säure.

Pikropertusarsäure.

Mol.-Gewicht 396,26.
Zusammensetzung: 63,59% C, 8,14% H.

$$C_{21}H_{32}O_7.$$

Vorkommen: In Pertusaria communis DC. var. variolosa Wallr. auf Eichen, Eschen. Linden und Ahorn[1]).

Darstellung: Die Ätherlösung wird auf ein geringes Volumen abdestilliert, das Abgeschiedene getrennt und die Mutterlauge dann mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Die aus letzterer Lösung durch Salzsäure abgeschiedenen Säuren werden an Äther übergeführt, dieser abdestilliert und der Rückstand so lange mit kochendem Benzin behandelt, bis dasselbe beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet. Bei auf Eichen gewachsener Flechte enthält die erste Krystallisation in der Regel Pertusarsäure, welche durch Krystallisation aus wenig heißem Aceton beseitigt werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße Nadeln und Blättchen vom Schmelzp. 92—93°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, ziemlich gut löslich in heißem, kaum löslich in kaltem Benzin, meist in Wasser. Verdünnte Alkalien sowie deren Carbonate lösen leicht, ebenso Ammoniak. Schmeckt intensiv bitter, dabei kratzend und zum Husten reizend. Ist einbasisch.

Pleopsidsäure.

Mol.-Gewicht 296,24.
Zusammensetzung: 68,86% C, 9,52% H.
Synonym: Pleopsidin.

$$C_{17}H_{28}O_4.$$

Vorkommen: In Acarospora chlorophana Wahlb. = Pleopsidium chlorophanum Körber.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, auskrystallisieren gelassen, die Mutterlauge abgesaugt, die Masse mit wenig Benzol gewaschen (um Rhizocarpsäure zu beseitigen) und dann aus kochendem Benzol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol in quadratischen Blättchen, aus Äther in tetragonalen Pyramiden, schmilzt bei 131—132°, zeigt in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = -55—60°$, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig in Alkohol, Benzol, Eisessig, in der Wärme aber reichlich. Äther und Chloroform lösen bei gewöhnlicher Temperatur besser. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Ihre Auflösung in Natriumcarbonat reduziert Permanganat augenblicklich.

Derivate: Silbersalz $C_{17}H_{27}O_4Ag$, weiße Flocken.

Pleopsidin. Beim Erhitzen der Pleopsidsäure mit abs. Alkohol im Rohr auf 150—160° bildet sich das **Pleopsidin,** vielleicht der Äthylester der Säure. Farblose Schüppchen vom Schmelzp. 43°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und warmem Petroläther. Ein Gas wird bei dieser Reaktion nicht gebildet.

Plicatsäure.

Mol.-Gewicht 432,29.
Zusammensetzung: 58,29% C, 8,39% H.

$$C_{21}H_{36}O_9 = C_{18}H_{31}O_4 \cdot OCH_3 : (COOH)_2.$$

Vorkommen: In Usnea plicata L. Ach. auf javanischen Cinchonarinden[3]).

Darstellung: Aus der Ätherfraktion B. Diese wird zur Entfernung eines Restes von Usninsäure wiederholt mit einem Gemisch von Benzol (1) und Ligroin (10) behandelt, dann in verdünntem Alkohol gelöst. Die aus der alkoholischen Lösung gewonnene Säure wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem, heißen Alkohol oder Eisessig vollends rein erhalten.

[1]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 117 [1895]; **321**, 44 [1902]; **327**, 317 [1903].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 435 [1900].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, bei 133° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, nicht in Ligroin. Löst sich leicht in Ammoniak; diese Lösung gibt mit Chlorbarium einen weißen flockigen Niederschlag $C_{21}H_{34}O_9Ba$. Mit Jodwasserstoffsäure entwickelt die Säure Jodmethyl und wird dabei vollständig zersetzt; es ist noch fraglich, ob die Gruppe OCH_3 an C oder an CO angelagert ist.

Protolichesterinsäure.

$C_{19}H_{32}O_4$ oder $C_{18}H_{30}O_4$ (?).

Vorkommen: In Cetraria islandica L.[1][2]), C. cucullata Bell.[2][3]), C. chlorophylla Humb.[2]), C. complicata Laurer[2]), C. stuppea Fw.[4]), C. aculeata Schreber[4]).

Darstellung: Aus C. islandica wird die Säure gewonnen durch Ausziehen der Flechte mit Äther, Abdestillieren des Lösungsmittels, Waschen des Rückstandes mit kleinen Mengen kalten Benzols, Behandeln des Rückstandes mit kaltem Äther, Verdunstenlassen des Äthers und einmaliges Umkrystallisieren der so erhaltenen Krystallmasse aus (nicht über 50°) erwärmtem Benzol oder Behandlung der anfänglichen ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung, Abscheidung der Säuren daraus durch Salzsäure und Aufnahme der Säure durch Äther. Die bei der Destillation der Ätherlösung zurückbleibende Säure wird durch Umkrystallisieren aus 50—60° heißem Eisessig gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Eisessig in atlasglänzenden Blättern vom Schmelzp. 109° und verträgt, ohne eine Veränderung zu erleiden, die Temperatur von 80°, oder aus Benzol in Blättern oder beim langsamen Auskrystallisieren aus 50proz. Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Äther in dickeren Blättern und stark lichtbrechenden hemimorphen Pyramiden, in letzteren beiden Fällen bei 103—104° schmelzend und beim Erwärmen auf 70—80° eine farblose, wachsartige Masse abscheidend[2]). Löst sich sehr leicht in kaltem Äther, Alkohol und Chloroform, heißem Benzol und Eisessig, wenig in kaltem Benzol, leicht in den Alkalien und deren Monocarbonaten, sowie in wässeriger Natriumbicarbonatlösung. Die Auflösung in Kalilauge schäumt beim Schütteln wie Seifenlösung und reduziert Permanganat augenblicklich. Zeigt in Chloroform bei c = 2,23 $[\alpha]_D^{19,5} = +12,1°$ [2]).

Derivate: Bariumsalz $(C_{18}H_{29}O_4)_2Ba$ (bei 100°), ein weißer, flockiger Niederschlag.

Silbersalz $C_{18}H_{29}O_4Ag$, durch Vermischen der ammoniakalischen Säurelösung oder der mit Natron neutralisierten Säure mit Silbersalpeter zu erhalten, ist ein weißer, flockiger Niederschlag, schmelzbar gegen 100°.

Die Säure geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 85°, ohne daß sie Acetyl substituieren läßt, oder beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 155—160° vollkommen in Lichesterinsäure über. Dieser Übergang findet auch partiell beim Umlösen der Säure aus kochendem Benzol, Alkohol oder Eisessig statt und ist dessen Größe sowohl eine Funktion der Zeit wie der Temperatur.

Lichesterinsäure

$C_{19}H_{32}O_4$ (oder $C_{18}H_{30}O_4$?).

Wurde direkt aus der Flechte erhalten[5]), entsteht aber erst aus der vorhandenen Protolichesterinsäure durch Kochen mit Alkohol[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blätter vom Schmelzp. 124 bis 125° und der Löslichkeit wie die der Protolichesterinsäure. Zeigt in Chloroform bei c = 2 $[\alpha]_D^{15} = +29,3°$. Ihre Auflösung in Soda läßt Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang unverändert. Von Brom, Hydroxylamin und Phenylhydrazin wird die Säure nicht angegriffen.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{19}H_{31}O_4K$, weiße, sternförmige Nadeln, leicht löslich in Benzol und Petroläther.

Ammoniumsalz $C_{19}H_{31}O_4 \cdot NH_4$, weiße, atlasglänzende Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, Benzol und Aceton, wenig löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

---

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 303; **58**, 548 [1898]; **73**, 143 [1906]; **76**, 36 [1907].
2) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 52, 39, 48, 50 [1902].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 354 [1903].
4) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 64 [1904].
5) Knop u. Schnedermann, Annalen d. Chemie **55**, 157 [1845]. — Sinnbold, Archiv d. Pharmazie **236**, 504 [1898].

Bariumsalz $(C_{19}H_{31}O_4)_2Ba$, weißes, amorphes Pulver, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter löslich in Aceton und warmem Chloroform, namentlich aber in heißem Äthylalkohol.

Calciumsalz $(C_{19}H_{31}O_4)_2Ca$, weiß, amorph, zu Lösungsmitteln sich ähnlich verhaltend wie die vorige Verbindung. Desgleichen das **Kupfersalz** $(C_{19}H_{31}O_4)_2Cu$, ein himmelblauer, amorpher Niederschlag.

Silbersalz $(C_{19}H_{31}O_4)Ag$, weißer, gelatinöser Niederschlag.

Methylester $C_{19}H_{31}O_4 \cdot CH_3$, flache Prismen, bei 45° erweichend, bei 96—97° schmelzend.

Äthylester $C_{19}H_{31}O_4 \cdot C_2H_3$, fest, schmilzt bei 60°, zeigt wenig Neigung zum Krystallisieren.

Lichesteryllacton $C_{18}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$. Beim Erhitzen im Vakuum spaltet die Lichesterinsäure Kohlensäure ab und geht in das Lacton[1]) über, welches bei 41—42° schmilzt. Krystalle, unlöslich in Wasser und Sodalösung, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkalien, damit beim Erhitzen in Lichesterylsäure übergehend. Optisch inaktiv, indifferent gegen Brom.

Lichesterylsäure $C_{18}H_{34}O_3 = C_{14}H_{27} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird aus der vorigen Verbindung sowohl, wie durch Kochen der Lichesterinsäure mit 10proz. Kalilauge erhalten, nicht dagegen beim Kochen mit Bariumhydroxyd. Bildet breite rhombische Blättchen vom Schmelzp. 83,5—84°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, weniger in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Das **Kupfersalz** $(C_{18}H_{33}O_3)_2Cu$ und **Silbersalz** $C_{18}H_{33}O_3Ag$ sind amorphe Niederschläge. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Phenylisocyanat auf Lichesterylsäure entsteht ein gelbes Öl, das in geringer Menge Drusen vom Schmelzp. 55 bis 57° bildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht unter Abscheidung von CO_2 ebenfalls ein gelbes Öl, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub **λ-Isostearinsäure** $C_{18}H_{36}O_2$, 6seitige rhombische Tafeln vom Schmelzp. 49,5—50,5°, liefert.

Proto-α-Lichesterinsäure.

Mol.-Gewicht 326,24.
Zusammensetzung: 66,20% C, 9,26% H.

$$C_{18}H_{30}O_5.$$

Vorkommen: In Cetraria islandica L.[2]) und C. stuppea Fw.[3]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert, diese Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, letztere Lösung klar filtriert, mit Salzsäure übersättigt und die abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen. Der bei der Destillation bzw. bei dem Verdunsten der Ätherlösung bleibende Rückstand wird durch Umlösen aus Benzol oder Eisessig von 50—60° gereinigt. Häufig zeigt die so gewonnene Säure einen etwas größeren C-Gehalt, als der Formel $C_{18}H_{30}O_5$ entspricht; in solchem Falle wird die Säure in Kaliummonocarbonat gelöst und in die Lösung CO_2 eingeleitet, wobei die Proto-α-Lichesterinsäure zuerst ausfällt, die Verunreinigung derselben aber gelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet fettglänzende, prächtige Blätter vom Schmelzp. 108—109°, kann stundenlang auf 80° erhitzt werden, ohne sich dabei zu verändern. Zeigt dieselben oder ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Protolichesterinsäure, bei $c = 2$ in Chloroform $[\alpha]_D^{15} = +13,8°$.

Derivate: Kaliumsalz, farbloser, neutral reagierender Rückstand, durch Neutralisation der Säure mit Kaliumhydroxyd und Verdunstung der Lösung zu erhalten. Leicht löslich in Wasser, beim Kochen schäumend. Vermag beim Kochen ein Mol.-Gew. Proto-α-Lichesterinsäure zu lösen, welche beim Erkalten wieder zur Abscheidung kommt.

Ammoniumsalz, gelatinöse Masse, aus zarten länglichen Blättchen bestehend.

Bariumsalz $(C_{18}H_{29}O_5)_2Ba$, weißer, flockiger Niederschlag, in Wasser unlöslich.

---

[1]) Böhm, Archiv d. Pharmazie **241**, 1 [1903].

[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 549 [1898]; **68**, 28 [1903]; **70**, 455 [1904]; **73**, 141 [1906].

[3]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Silbersalz $C_{18}H_{29}O_5Ag$, weißer, flockiger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Methylester $C_{18}H_{29}O_5 \cdot CH_3$, farblose, atlasglänzende Blätter vom Schmelzp. 33°, leicht in heißem Eisessig, in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform löslich.

α-Lichesterinsäure.

$C_{18}H_{30}O_5$ [1][2].

Wurde früher aus Cetraria islandica direkt, in Wirklichkeit aus der vorhandenen Proto-α-Lichesterinsäure erhalten, aus welcher sie beim längeren Kochen mit Alkohol, am besten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dieselbe, entsteht. Zur schließlichen Reinigung wird die Säure in ihr Ammoniumsalz übergeführt, aus diesem wieder dargestellt und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blätter vom Schmelzpunkt 124—125° und denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die der Lichesterinsäure, zeigt bei c = 2 in Chloroform $[\alpha]_D^{15} = +27{,}9°$. Wird aus heißem Benzol, worin sich dieselbe leicht löst, durch Ligroin gefällt.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{18}H_{29}O_5K$, farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Ammoniumsalz $C_{18}H_{29}O_5 \cdot NH_4$, zarte, weiße Nadeln, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol löslich, leicht löslich in heißem Wasser, nicht in Salmiaklösung.

Bariumsalz $(C_{18}H_{29}O_5)_2Ba$, weißer Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

Silbersalz $C_{18}H_{29}O_5Ag$, weißer, flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{18}H_{29}O_5 \cdot CH_3$, farblose, bei 50,5° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Äthylester $C_{18}H_{29}O_5 \cdot C_2H_5$, farbloses Öl, das sich nach längerer Zeit in lange strahlige Krystalle umsetzt, die bei 29—30° schmelzen. Löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser.

Lichestron $C_{17}H_{30}O_3 = C_{18}H_{30}O_5 — CO_2$. α-Lichesterinsäure wird mit 4 T. Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, gekocht, die Reaktionsmasse mit Salzsäure zersetzt, das Ausgeschiedene mit Äther aufgenommen und diesem die Säure (Lichestronsäure) durch Kaliumbicarbonatlösung entzogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Atlasglänzende Blättchen vom Schmelzp. 83—84°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig. Optisch inaktiv. Der ätherischen Lösung wird es durch Kaliumbicarbonat nicht entzogen, löst sich aber in verdünnter Kalilauge allmählich auf und geht in Lichestronsäure über.

Lichestronsäure $C_{17}H_{32}O_4$. Entsteht beim Auflösen des Lichestrons in Kalilauge, beim Kochen der α-Lichesterinsäure mit Barytwasser oder beim Kochen der α-Lichesterinsäure mit 10proz. Kalilauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert die Säure in mattweißen Prismen und Blättchen, löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform und erweist sich in letzterer Lösung als optisch inaktiv. Schmilzt bei 80°, neutralisiert die Säuren vollständig. Das **Bariumsalz** ist $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ba + 4\,H_2O$.

Dilichesterinsäure $C_{36}H_{60}O_{10}$ [3]. Ist in kleiner Menge in Cetraria islandica L., in etwas größerer Menge in C. sluppea Fw. enthalten und entsteht in den Flechten aus Proto-α-Lichesterinsäure, aus welcher sie sich auch bildet, wenn die Auflösung der Proto-α-Lichesterinsäure in Äther, Benzol, Alkohol oder Chloroform bis zur Trockne abgedampft oder wenn die Rohsäure längere Zeit bei etwa 80° mit Eisessig behandelt wird. Dagegen bildet sich keine Dilichesterinsäure, wenn die krystallisierte reine Dilichesterinsäure für sich einer Temperatur von 80° ausgesetzt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Weißes Pulver, nahezu unlöslich in heißem Eisessig, leicht löslich in Äther, in heißem Chloroform oder Amylalkohol, wenig in kaltem, besser in heißem Benzol, nicht in Ligroin, kaltem und heißem Alkohol, löst sich aber erheblich in diesen Lösungsmitteln, wenn dieselben Proto-α-Lichesterinsäure enthalten und dabei über 60° erwärmt werden. Ist unlöslich in Wasser oder Natronlauge, in Kalium-

[1] Hilger u. Buchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 462 [1890].
[2] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 348 [1900]; **68**, 33 [1903].
[3] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 34 [1903].

oder Natriumcarbonat, Ammoniak oder Barytwasser. Zeigt keine bestimmte Krystallform, schmilzt bei 272° und dreht nach rechts: bei c = 2 in Chloroform ist $[\alpha]_D^{15} = +15,2°$.

Das **Kaliumsalz** $C_{36}H_{58}O_{10}K_2 + 6 H_2O$ bildet lufttrocken weiße Brocken, unlöslich in Wasser.

Rangiformsäure.

Mol.-Gewicht 384,29.
Zusammensetzung: 65,58% C, 9,42% H.

$$C_{21}H_{36}O_6 = C_{17}H_{31}\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases}$$

Vorkommen: In Cladonia rangiformis Hoffm.[1])[2]) und Cornicularia (Cetraria) aculeata Schreber[3]).

Darstellung: Bei der Ätherbehandlung der Flechte wird die Säure in der Fraktion B erhalten, die dann über das Kaliumsalz zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fettglänzende Blättchen, wasserfrei und dann Schmelzp. 102°[2]), 104—106°[1]) oder bisweilen 1 Mol. H_2O enthaltend und nun vom Schmelzp. 84°. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, namentlich beim Kochen, etwas weniger in heißem Petroläther, aus welchem die Säure dann in Nadeln krystallisiert.

Derivate: Kaliumsalz $C_{21}H_{34}O_6K_2$, weiße Brocken, leicht in Wasser und heißem Alkohol löslich, unlöslich in Äther.

Bariumsalz $C_{21}H_{34}O_6Ba + 2 H_2O$, durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium erhalten, ist ein weißer Niederschlag, desgleichen das **Calciumsalz** $C_{21}H_{34}O_6Ca + {}^1/_2H_2O$, in ähnlicher Art zu erhalten.

Das **Kupfersalz** $C_{21}H_{34}O_6Cu + 1{}^1/_2H_2O$, grünlichblauer, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Bleisalz $C_{21}H_{34}O_6Pb + 2 H_2O$, weißer, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Silbersalz $C_{21}H_{34}O_6Ag_2$, weißer, bald dicht werdender Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Norrangiformsäure $C_{20}H_{34}O_6 + 2 H_2O$, durch Erhitzen von Rangiformsäure mit Jodwasserstoffsäure zu erhalten: $C_{21}H_{36}O_6 + HJ = C_{20}H_{34}O_6 + JCH_3$. Weiße, mikroskopische Nadeln, im Exsiccator getrocknet vom Schmelzp. 119°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Eisessig. Die aus Eisessig krystallisierte Säure enthält 2 Mol. H_2O, wovon 1 Mol. im Exsiccator entweicht. Ihre Auflösung in Ammoniak gibt mit Chlorbarium einen weißen, bald dicht werdenden Niederschlag $(C_{20}H_{31}O_6)_2Ba$, in kaltem Wasser unlöslich.

Rhizoplacsäure.

Mol.-Gewicht 372,32.
Zusammensetzung: 67,68% C, 10,82% H.

$$C_{21}H_{40}O_5.$$

Vorkommen: In Placodium opacum Ach.[4]).

Darstellung: Die Ätherlösung wird konzentriert, wobei sich Usninsäure und Placodiolsäure abscheidet, dann die noch bleibende Lösung mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und diese mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umlösen des Niederschlages aus möglichst kleinen Mengen erwärmten Chloroforms und sodann in 70proz. Alkohol wird die Säure rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 119°. Warmer Äther, heißer absol. sowie 70proz. Alkohol, Chloroform, Benzol oder Eisessig lösen in der Wärme leicht, in der Kälte schwer. In den Alkalien sowie in Natriumbicarbonat löst sich die Säure leicht und ohne Färbung. Die wässerigen Lösungen in Alkalien schäumen beim Schütteln.

---

[1]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 256 [1882].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 275 [1898].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 550 [1902]; **73**, 133 [1906].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 292 [1903].

Roccellsäure.

Mol.-Gewicht 300,26.
Zusammensetzung: 67,94% C, 10,74% H.

$$C_{17}H_{32}O_4.$$

Vorkommen: In Roccella tinctoria L.[1][2][3]), R. fuciformis[4]), R. peruensis Krempelh.[3]), Reinkella lirellina Darbishire[3]), Ochrolechia (Lecanora) tartarea L.[1]), L. cenisia Ach.[5]), L. Swartzii Ach.[3]), L. glaucoma Hoffm.[6]), Lecidea aglaeotera Nyl.[7]), Lepraria latebrarum Ach.[5][8]).

Darstellung: Die Roccella wird mit Äther ausgezogen und der Ätherrückstand in heißer Boraxlösung aufgenommen, aus welcher sich die Roccellsäure beim Erkalten abscheidet. Oder dieser Rückstand wird mit Kalkmilch oder Barytwasser behandelt, aus dem Ungelösten die Säure durch Salzsäure abgeschieden, in Äther aufgenommen und die bei der Destillation des Äthers hinterbleibende Säure aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Oder die Flechte (L. cenisia, Lepr. latebr.) wird mit Chloroform ausgezogen, die Lösung konzentriert und die sich auf der Oberfläche des Chloroforms abscheidende Säure durch Umkrystallisieren aus schwachem Alkohol gereinigt.

Häufig wird die Roccellsäure von Oxyroccellsäure begleitet. Zur Trennung derselben wird das Gemenge in Kaliumcarbonatlösung gelöst und darein Kohlendioxyd geleitet, wodurch Kaliumroccellat zur Abscheidung gelangt, aus dem dann die Säure durch Salzsäure abgeschieden wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die aus Äther oder Alkohol krystallisierte Säure bildet rechtwinklige gestreckte Blättchen vom Schmelzp. 129—130° [3]), 128° [8]). Ist in Alkohol und Äther leicht löslich, weniger in kaltem Benzol, Chloroform oder Eisessig, jedoch reichlich beim Erwärmen, sehr schwer in Benzin. Verdünnte Alkalien lösen leicht und schäumen diese Lösungen stark beim Schütteln. In konz. Kalilauge quillt die Säure nur auf. Ihre Auflösung in Soda läßt Permanganat unverändert.

Derivate: Roccellsäure ist zweibasisch. **Saures Kaliumsalz** $C_{17}H_{37}O_4K + 2\,H_2O$, farblose, glänzende Blättchen, wird erhalten durch Einleiten von Kohlendioxyd in die konz. Auflösung der Säure in Kaliumcarbonat. Wird von Kaliumcarbonat leicht gelöst und dabei in das neutrale Salz übergeführt.

Saures Bariumsalz $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ba + 1^1/_2H_2O$, kleine glänzende, farblose Nadeln, wenig löslich in Wasser.

Saures Calciumsalz $(C_{17}H_{31}O_4)_2Ca$, mikroskopisch kleine Nadeln, krystallwasserfrei.

Saures Kupfersalz $(C_{17}H_{31}O_4)_2Cu$, grüner krystallinischer Niederschlag.

Saures Silbersalz $C_{17}H_{31}O_4Ag$, kleine weiße Nadeln, unlöslich in Wasser, lichtbeständig.

Neutrales Bleisalz $C_{17}H_{30}O_4Pb$, durch Fällen der heißen wässerigen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung nach Zusatz von Alkohol. Weiße, flache Nadeln.

Basisches Bleisalz $2\,C_{17}H_{30}O_4Pb + PbH_2O_2 + 2\,H_2O$ entsteht beim Vermischen der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung. Das exsiccatortrockene Salz ist pulverig, backt bei 125° zusammen und ist wasserfrei: $2\,C_{17}H_{30}O_4Pb + PbO$.

Das **neutrale Kaliumsalz**, durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Kalilauge erhalten, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in fettglänzenden Krystallamellen ab, sehr schwer löslich in Kalilauge. Das **Natriumsalz**, in entsprechender Weise erhalten, wird durch konz. Natronlauge in platten Nadeln abgeschieden. Das **Ammoniumsalz** durch Behandlung von Ammoniaklösung, mit einem Überschuß von Säure in der Kälte, gibt mit Chlorbarium das **neutrale Bariumsalz** $C_{17}H_{30}O_4Ba$, seideglänzend werdender Niederschlag, mit Chlorcalcium das **neutrale Calciumsalz** $C_{17}H_{30}O_4Ca + 2\,H_2O$, weißer, amorpher Niederschlag, mit Silbersalpeter das **neutrale Silbersalz** $C_{17}H_{30}O_4Ag_2$, weißer, bald dicht werdender Niederschlag.

---

[1]) Heeren, Schweigers Journ. **59**, 346.
[2]) Hesse, Annalen d. Chemie **139**, 24 [1866].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 261, 270, 271, 417 [1898].
[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 332 [1861].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 264, 290 [1897].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 342 [1902].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 73 [1904].
[8]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 317 [1900].

Der **Äthylester** $C_{17}H_{30}O_4(C_2H_5)_2$, erhalten durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure, bildet ein blaßgelbes, schwach aromatisch riechendes Öl, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther. Von alkoholischer wie wässeriger Ammoniaklösung wird der Ester nur wenig angegriffen.

Das **Anhydrid** $C_{17}H_{30}O_3$ entsteht beim Erhitzen der Säure auf 220°, besser auf 280°. Farbloses oder schwach gelbliches Öl, leicht löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich. Von kochender Natronlauge wird es in Roccellsäure, von Ammoniak anscheinend in Roccellamid übergeführt.

Roccellsäureanilid $C_{17}H_{30}O_2:(NH \cdot C_6H_5)_2$ entsteht beim Erhitzen von Roccellsäure mit Anilin auf 180—200°. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 55,3°, in hoher Temperatur destillierbar, leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Seine alkoholische Lösung gibt mit Bleizuckerlösung keinen Niederschlag.

Saxatsäure.

Mol.-Gewicht 468,32.
Zusammensetzung: 64,05% C, 8,61% H.

$$C_{25}H_{40}O_8.$$

Vorkommen: In Parmelia saxatilis L. var. retiruga Th. Fr. und P. omphalodes L.[1]).

Darstellung: Die Ätherfraktion B enthält drei Säuren; dies Gemenge wird mit Aceton erwärmt, wobei eine darin fast unlösliche Säure ungelöst zurückbleibt, die abfiltriert wird. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten zuerst die Saxatsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, bei 115° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit gelblicher, beim Erwärmen braun werdender Farbe. Von Sodalösung wird die Säure farblos aufgenommen, jedoch wird die Lösung beim Erwärmen gelb. Die Auflösung in Ammoniak ist farblos, gibt mit Chlorbarium das **Bariumsalz** $C_{25}H_{38}O_8Ba$ als voluminösen, amorphen Niederschlag.

Silvatsäure.

Mol.-Gewicht 402,30.
Zusammensetzung: 62,64% C, 9,52% H.

$$C_{21}H_{38}O_7 = C_{18}H_{34}O_3\langle{}^{COOCH_3}_{COOH}$$

Vorkommen: In Cladina silvatica Nyl. vom Cavalljoch (Vorarlberg)[2]).

Darstellung: Wird in der Ätherfraktion B gemengt mit etwas d-Usninsäure gewonnen. Aus diesem Gemenge wird durch wenig Äther die Silvatsäure mit Spuren von d-Usninsäure aufgenommen und nun aus der beim Verdunsten der Ätherlösung erhaltenen Säure der Rückhalt von d-Usninsäure durch wenig kalten Chloroform beseitigt. Schließlich wird die Säure aus verdünntem, heißen Aceton umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther erhalten, schmilzt bei 100 bis 102°, aus Aceton dagegen bei 99—100°. Mattweiße Nadeln, wasserfrei, leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol, kaum löslich in Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. In Kali- oder Natronlauge, in wässeriger Soda- oder Kaliumbicarbonatlösung löst sich die Säure leicht. Letztere Lösungen schäumen beim Erwärmen, abgesehen von der Kohlendioxydentwicklung. Das schwierig krystallisierende Kaliumsalz gibt mit Chlorbarium und Chlorcalcium weiße flockige Niederschläge.

Norsilvatsäure $C_{20}H_{36}O_7 = C_{18}H_{34}O_3(COOH)_2$ entsteht bei der Behandlung der Silvatsäure mit Jodwasserstoffsäure. Weißes, krystallinisches, bei 109° schmelzendes Pulver, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, ziemlich gut auch in Benzol, kaum in Chloroform, nicht in Wasser. Besitzt schwachen, jedoch eigentümlichen, nicht bittern Geschmack, neutralisiert Kalilauge vollständig und liefert damit ein nicht krystallisierendes, in Alkohol oder Wasser leicht lösliches Salz, das mit Chlorbarium und Chlorcalcium weiße amorphe Niederschläge gibt, mit Kupfersulfat grünen amorphen Niederschlag.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 41, 43 [1903].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 31 [1907].

Die Norsilvatsäure geht beim 6—8stündigen Erhitzen auf 60—80° zum Teil in eine in Äther schwer lösliche Säure über, die in weißen Nadeln vom Schmelzp. 128° krystallisiert. Diese Säure gibt nur in konz. ammoniakalischer Lösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium Niederschläge.

Sordidin.

Mol.-Gewicht 294,08.

Zusammensetzung: 53,04% C, 3,42% H.

$$C_{13}H_{10}O_8 = C_{12}H_7O_7 \cdot OCH_3.$$

Vorkommen: In Lecanora sulphurea Hoffm.[1][2]) und L. sordida Pers.[2]), in letzterer nicht gefunden[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rückstand in heißem Benzol gelöst, welches beim Erkalten das Sordidin abscheidet. Zur Entfernung etwa kleiner Mengen Usninsäure wird es mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol scheidet es sich in feinen, stark glänzenden Nadeln ab, welche unter dem Mikroskop als lange schmale, meist sechsseitige, sonst auch vierseitige Blättchen erscheinen und wahrscheinlich monoklin sind. Äther, Benzol, Eisessig lösen kalt sehr schwer, heiß leicht; kaltes Chloroform löst weniger schwer, heißes leicht. Soda oder Pottasche lösen es unter Zersetzung; Salzsäure scheidet dann aus diesen Lösungen eine Substanz ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 183—184° schmilzt. Beim Kochen der Auflösung des Sordidin in Kalilauge bildet sich kein orcinartiger Körper. Die alkoholische Lösung des Sordidins gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, sie rötet deutlich Lackmuspapier. Da sich das Sordidin seiner ätherischen Lösung durch Natriumbicarbonat entziehen läßt, dürfte in demselben eine echte Säure vorliegen. — Rauchende Schwefelsäure löst es in der Kälte, ohne es zu verändern.

Derivate: Beim Kochen des Sordidins mit Chlorbenzoyl (1 : 5) bildet sich neben etwas Polysordidin **Benzoylsordidin** $C_{13}H_9(C_7H_5O)O_8$, das aus Alkohol oder Aceton krystallisiert, bei 222—223° schmilzt.

Das **Polysordidin** $3\,C_{13}H_{10}O_8$ bildet sich ausschließlich beim Kochen von Sordidin (2) mit Essigsäureanhydrid (8) und Natriumcarbonat (2). Krystallisiert aus Aceton in kleinen farblosen, anscheinend triklinen Prismen. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Alkohol. Besser löst heißes Aceton, schwer dagegen Benzol und Eisessig. Schmelzp. 236—237°.

Bei der Behandlung des Sordidins in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht eine farblose Substanz $C_{15}H_{12}O_9$, welche aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert, feine biegsame Nadeln vom Schmelzp. 180—181° bildet, und welche beim Kochen mit Acetylchlorid ein Derivat von der Formel $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_9$ liefert, das bei 149—150° schmilzt. Wird Sordidin mit Natriumäthylat $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, so bildet sich eine Säure $2\,C_{13}H_{14}O_8$, welche aus Alkohol in farblosen, bei 182—183° schmelzenden Nadeln krystallisiert und sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig löst, sowie auch gut in kaltem Ammoniak, Natriumbicarbonat und kalter Soda. Die letzteren drei Lösungen färben sich beim Erwärmen violett.

Zweite Gruppe.

Stoffe, deren alkoholische Lösung keine Einwirkung auf Lackmus ausübt und die auch keine Anhydride von solchen Säuren sind, welche der ersten Gruppe angehören.

Akromelidin.

Mol.-Gewicht 392,16.

Zusammensetzung: 58,16% C, 5,14% H.

$$C_{19}H_{20}O_9.$$

Vorkommen: In Tornabenia flavicans var. acromela Pers. = Physcia acromela Nyl.[3]).

---

[1]) Paternò u. Crosa, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **3**, II, 256; Gazzetta chimica ital. **24**, 325 [1894].

[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 22 [1903]; Flechtenstoffe 1907, S. 124.

[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 39 [1907].

Darstellung: Der bei der Destillation des ätherischen Auszugs der Flechte bleibende Rückstand wird mit wenig alkoholischer Kaliumhydroxydlösung behandelt und ihm dann das Akromelidin durch Benzol entzogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße, in Masse gelblichweiße, körnige Krystalle vom Schmelzp. 162°. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, krystallisiert aus Benzol oder Eisessig nur bei starker Konzentration der Lösung. In Kalilauge löst es sich allmählich mit rosaroter Farbe, etwas beim Kochen mit Barytwasser, während sich im letzteren Falle der ungelöste Teil rot färbt. Konz. Schwefelsäure löst es nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen färbt sie sich damit schmutzig grünlichblau.

Akromelin.

Mol.-Gewicht 364,13.

Zusammensetzung 56,02% C, 4,43% H.

$$C_{17}H_{16}O_9.$$

Vorkommen: In Tornabenia flavicans var. acromela Pers. und T. flavicans var. cinerascens Ach. Pers.[1]), wahrscheinlich auch in T. flavicans Sw.[2]).

Darstellung: Bleibt bei der Behandlung des unter Akromelidin angeführten Rückstandes mit Benzol nahezu ungelöst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln, wenn aus heißer verdünnter Essigsäure krystallisiert, aus heißem Eisessig dagegen kugelige Aggregate. Schmelzp. 242°. Löst sich in letzterem leicht, wenig in kaltem Eisessig, gut in Äther, Aceton, Alkohol, namentlich beim Erwärmen, wenig in Benzol oder Chloroform, kaum in Benzin, nicht in Wasser. Löst sich allmählich in Kalilauge und geht in **Akromelsäure** über, deren Kaliumsalz beim Erkalten gallertartig ausfällt, aus welchem jedoch verdünnte Salzsäure Akromelidin regeneriert. Auch Sodalösung führt es beim Kochen in Akromelsäure über. Konz. Schwefelsäure löst es nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen jedoch mit grünlichblauer Farbe.

Derivate: Essigsäureanhydrid führt es beim Erwärmen auf 80—90° in **Isoakromelin** über, das aus Eisessig in farblosen, langgestreckten Blättchen vom Schmelzp. 188° krystallisiert. Gleicht im Verhalten zu Lösungsmitteln, Alkalien und Schwefelsäure dem Akromelin.

Akromelol $C_{16}H_{18}O_8 = C_{17}H_{16}O_9 + H_2O - CO_2$. Isoakromelin wird mit der vierfachen Menge Bariumhydroxyd in Wasser gelöst, gekocht. Es scheidet sich Bariumcarbonat ab und bleibt das Akromelol in Lösung, fällbar daraus durch Kohlensäure. Weißes krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 134°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Kalioder Natronlauge, Baryt- oder Kalkwasser, aus letzteren Lösungen durch Salzsäure in weißen Flocken fällbar. Konz. Schwefelsäure löst es in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber mit grünlichblauer Farbe.

Aspicilin.

Vorkommen: In Aspicilia gibbosa Körber[3]).

Darstellung: Aus der Ätherfraktion C zu gewinnen, welche in Alkohol gelöst beim Erkalten desselben das Aspicilin abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löst sich leicht in kochendem Alkohol und Wasser und krystallisiert daraus in glänzenden, geschmacklosen Blättchen. Löst sich auch leicht in Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Eisessig, weniger in heißem Ligroin oder Petroläther. Schmilzt bei 150° und destilliert in höherer Temperatur unverändert über. Konz. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur farblos, beim Erwärmen braun werdend. In Natronlauge und Sodalösung ist es unlöslich.

Barbatin.

$$C_{36}H_{56}O_4 = 4\,C_9H_{14}O.$$

Vorkommen: In Usnea ceratina Ach. in der Nähe von Höchenschwand (südl. badischer Schwarzwald)[4]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Petroläther ausgezogen, dieser abdestilliert und der Rückstand nach Beseitigung der d-Usninsäure und grünem Harz aus Alkohol umkrystallisiert.

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 39 [1907].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 300 [1906].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 495 [1904].
[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 169 [1895].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Sphenoiden, aus Eisessig in Nadeln, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Aus kochendem Essigsäureanhydrid krystallisiert es unverändert, wenn nur kurze Zeit gekocht wird, bei längerem Kochen wird es aber in einen braunen Körper verwandelt. Unlöslich in kohlensaurem Kalium. Schmelzp. 209°.

Nach der oben gegebenen Formel wäre es homolog zum Zeorin.

Calyciarin.

Vorkommen: Angeblich in Lepraria flava f. quercina (Lepraria candelaris) Schaer.[1]), sowie in Ochrolechia androgyna Hoffm.[2]). Die erstere Flechte wurde mit der Unterlage, Eichenrinde, in Untersuchung genommen und stammt daher das Calyciarin aus einer anderen Flechte, da die Lepr. flava f. quercina, für sich untersucht, keine Spur von Calyciarin ergab[3]).

Darstellung: Die Lepraria samt ihrer Unterlage (ältere Eichenrinde) wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf eine kleine Menge abdestilliert, die Mutterlauge (grüne Schmiere) abgesaugt, der Rückstand von neuem in Äther gelöst, dieser mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, um etwas Chrysocetrarsäure zu beseitigen, und der Äther nun abdestilliert. Der jetzt bleibende Rückstand wird mit einem Gemisch von Alkohol und Petroläther behandelt, welches das Calycin aufnimmt, das Calyciarin in der Hauptsache aber ungelöst läßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol, Äther oder Petroläther in silbrigen, meist monoklinen Blättchen von starkem Glasglanz und vom Schmelzp. 282°. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in den üblichen Lösungsmitteln schwer, etwas leichter in kochendem Benzol, Chloroform oder Eisessig.

Scheint mit Pertusarin identisch zu sein.

Caperidin.

Mol.-Gewicht 360,32.

Zusammensetzung: 79,92% C, 11,19% H.

$$C_{24}H_{40}O_2 = 2\,C_{12}H_{20}O.$$

Vorkommen: In Parmelia caperata L. Ach., auf Eichen[4]), nicht auf anderem Substrat[5]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, wobei eine reichliche Abscheidung A erhalten wird, die aus Caprarsäure, d-Usninsäure, Caperidin und Caperin besteht. Bei der Behandlung dieses Gemenges mit Kaliumcarbonat in mäßiger Wärme werden die Säuren gelöst und läßt sich dann das Caperidin durch Äther von dem darin leicht löslichen Caperin trennen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, glänzende Blättchen und kurze Prismen, schmilzt bei 262°, sublimiert in höherer Temperatur. Löst sich leicht in heißem Benzol oder Chloroform, wenig darin bei gewöhnlicher Temperatur, auch wenig löslich in Äther oder Alkohol, unlöslich in den Alkalien und deren Carbonaten, in Jodwasserstoffsäure, konz. Schwefel- oder Salpetersäure.

Caperin.

Mol.-Gewicht 540,48.

Zusammensetzung: 79,92% C, 11,17% H.

$$C_{36}H_{60}O_3 = 3\,C_{12}H_{20}O.$$

Vorkommen und Darstellung siehe unter Caperidin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße, bei 243° schmelzende Prismen, ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, kochendem Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten und konz. Schwefel- und Salpetersäure.

---

1) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 45 [1905].
2) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 301 [1905].
3) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 57 [1907].
4) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 434 [1898].
5) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 490 [1904].

Derivate: Beim längeren Erhitzen mit abs. Alkohol entsteht ein **Alkoholat** $2\,C_{36}H_{60}O_{3}1C_2H_8O = C_{72}H_{120}O_6, C_2H_6O$, zarte, bei 227—228° schmelzende Nadeln, welches beim Erhitzen mit Benzol in **Dicaperin** $C_{72}H_{120}O_6$ übergeht, das lange Nadeln vom Schmelzpunkt 248—250° bildet, aber beim längeren Erhitzen in benzolischer Lösung in Caperin zurück verwandelt wird. Ingleichen wird aus dem Alkoholat, wenn dasselbe in heißem Eisessig gelöst wird, wieder Caperin erhalten.

Caninin.

Vorkommen: In Peltigera canina L.[1])[2]).

Darstellung in ähnlicher Art wie die des Polydactylins (siehe dasselbe).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Aceton in feinen farblosen Täfelchen, löst sich leicht in Äther und kaltem Benzol, schwer in kaltem Petroläther, nicht in Alkali.

Catolechin.

Vorkommen: In Diploicia canescens Dicks. = Catolechia canescens Th. Fries[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser bis zu einem geringen Volumen abdestilliert, das Abgeschiedene beseitigt, die Lösung mit Natriumbicarbonat gewaschen und der Äther weiter verdunstet. Der Rückstand besteht dann aus Catolechin und Diploicin, welcher in heißem Benzol gelöst wird, worauf beide Körper getrennt krystallisieren, die nun mechanisch getrennt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet lange weiße, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 214—215°, ist geschmacklos, schwer löslich in kaltem Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol, besser beim Erwärmen, unlöslich in Alkali und konz. Schwefelsäure.

Cetrarinin.

$$C_{28}H_{48}O_4 = 4\,C_7H_{12}O.$$

Vorkommen: In Cetraria islandica L.[4]).

Darstellung: Der durch Äther erhaltene Extrakt wird zur Entfernung von Schmieren kalt mit wenig Benzol behandelt, dann mit heißem Benzol. Wird der beim Verdunsten des letzteren bleibende Rückstand mit Äther behandelt und diese Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, so hinterläßt dann der Äther beim Verdunsten das Cetrarinin, das noch durch Umlösen aus Eisessig oder Benzol zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, undeutlich krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 228°, leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, nicht in Alkalien und deren Carbonaten.

Diploicin.

Vorkommen und **Darstellung** siehe unter Catolechin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet korallenstockähnliche Aggregate, welche aus pyramidenartigen, scharfspitzigen Kryställchen bestehen, schmilzt bei 225°, löst sich in kaltem Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol schwer, in der Wärme etwas leichter. Ist in den Alkalien und konz. Schwefelsäure unlöslich, besitzt keinen bitteren Geschmack.

Hämatommidin.

Vorkommen und Darstellung siehe unter Hämatommin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus Alkohol in kugligen Aggregaten ab, löst sich leicht in heißem Alkohol und in Äther, auch gut in Benzol, Aceton und heißem Eisessig und krystallisiert aus letzterem in weißen, bei 194—196° schmelzenden Nadeln. Ist unlöslich in den Alkalien, löst sich dagegen in konz. Schwefelsäure, und zwar mit gelblicher, beim Erwärmen ins Braunrote übergehender Farbe.

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 295 [1909].

[2]) Hesse konnte in Peltigera canina kein Caninin finden, dagegen wie in anderen Peltigera arten das sog. Peltigerin. Die bezügliche Untersuchung ist noch nicht veröffentlicht.

[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 59 [1904].

[4]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Hämatommin.

$C_{40}H_{64}O_4 = 4\,C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen: In Haematomma coccineum var. abortivum Hepp.[1]).

Darstellung: Wird zusammen mit Atranorin und Hämatommidin in der Ätherfraktion C erhalten. Diese Fraktion wird zur Entfernung des Atranorins mit verdünnter Kalilauge in der Wärme behandelt und das Ungelöste in heißem Eisessig gelöst, aus welchem das Hämatommin beim Erkalten kyrstallisiert, während das Hämatommidin gelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet ein weißes Krystallpulver, schmilzt bei 143—144°, löst sich ziemlich schwer in Äther und Alkohol, wenig in Eisessig, ist unlöslich in den Alkalien.

Hydrohämatommin.

$C_{40}H_{72}O_4 = 4\,C_{10}H_{18}O$.

Vorkommen: In einer Varietät von Haematomma coccineum Dicks. (bei Wildbad auf Mauern)[2]).

Darstellung: Wird in der Ätherfraktion C erhalten, welche ein Gemisch von Atranorin, Zeorin und Hydrohämatommin darstellt. Dieses Gemisch wird mit Eisessig abgespült, dann mit Eisessig erwärmt und ganz wenig heißes Wasser hinzugesetzt. Die Krystalle, welche sich gebildet haben, werden abfiltriert und zu dem erwärmten Filtrat wieder heißes Wasser bis zur milchigen Trübung gesetzt. Alsdann gesteht die Lösung zu einer Masse dünner, langer Nadeln, dem Hydrohämatommin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zarte, weiße Nadeln, Schmelzp. 101°, geschmacklos, sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Konz. Schwefelsäure färbt es, ohne zu lösen, schön rot. Wird seine chloroformische Lösung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich erstere schön rot, letztere allmählich bräunlich.

Leiphämin.

Vorkommen: In Haematomma porphyrium Hoffm.[3]), H. coccineum Dicks.[4]) und H. leiphaemum Ach.[5]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert, letzterer abdestilliert und der Rückstand zur Beseitigung grüner Schmieren mit kaltem Äther gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge behandelt und der aus Zeorin und Leiphämin bestehende Rückstand mit 60proz. Alkohol gekocht, wobei das Leiphämin in Lösung geht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet rhombische, glasglänzende Blättchen, schmilzt bei 165—166°, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht beim Erwärmen, mäßig gut in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer dagegen in kochendem Petroläther. Ist unlöslich in den Alkalien. Konz. Schwefelsäure färbt es erst rotgelb, dann zinnoberrot, endlich rotbraun. — Die Krystalle zeigen im einfachsten Fall Rhombenform und beträgt der stumpfe Winkel 115°, der spitze 65°, sind spaltbar parallel zu den Randflächen und senkrecht dazu. Bisweilen kommen Zwillinge vor, deren Längsachsen einen Winkel von 52° bilden. Gehören dem rhombischen System an.

Lepranthin.

Mol.-Gewicht 500,32.

Zusammensetzung: 59,96% C, 8,05% H.

$C_{25}H_{40}O_{10}$.

Vorkommen: In Leprantha impolita Ehrh. = Arthonia pruinosa Ach.[6]).

Darstellung: Die Flechte wird mit der doppelten Menge Äther ausgekocht, die Lösung mit einer wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen, dann der Äther abdestilliert

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 560 [1902].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 164 [1906].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 47 [1902].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 347 [1903].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 111, 117, 121, 122, 124 [1906].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 47 [1904].

und das in breiten Täfelchen krystallisierende Lepranthin mittels Lösen in Benzol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet durch langsames Auskrystallisieren aus Alkohol monoklinoedrische, homoedrische Krystalle: $\infty P \infty \cdot -P \infty \cdot +P \infty \cdot \infty P \cdot \infty P \infty \cdot P \infty$ oder aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther kleine, fast quadratische weiße Kryställchen: $\breve{P} \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot \breve{P} \infty \cdot \frac{P}{2}$, wohl rhombisch hemiedrisch. Letztere Krystalle verlieren an der Luft ihren Glanz. Schmelzp. 183°. $[\alpha]_D^{17} = +71°$ in Chloroformlösung. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol oder Chloroform, wenig in Petroläther, nicht in den Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst es farblos. Ist geschmacklos.

Nephrin.

Mol.-Gewicht 272,25.
Zusammensetzung: 88,15% C, 11,85% H.

$C_{20}H_{32}$.

Vorkommen: In Nephromium arcticum L.[1])[2]), N. lusitanicum Schaer.[1]), N. laevigatum Ach.[2]).

Darstellung: Die Ätherfraktion C von N. arcticum wird zur Beseitigung von wachsartigen Körpern mit Petroläther behandelt, dann mit heißem Benzol, aus welchem sich zunächst d-Usninsäure, dann das Nephrin abscheidet, welches durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig gereinigt werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet zarte, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 168°, leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol, in Äther, nicht in Wasser, in den Alkalien und deren Carbonaten. Es enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O, ist daher $C_{20}H_{32} + H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 120°.

Peltidactylin.

Vorkommen: In Peltigera polydactyla Hoffm.[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Aceton ausgekocht, dann diese Lösung durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, das hierbei sich Ausscheidende beseitigt und die Lösung weiter verdunstet. Aus dem nunmehrigen Rückstand zieht Benzol das Polydactylin und Peltidactylin aus, welche durch Aceton zu trennen sind, in welchem das erstere leicht, das andere schwer löslich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet breite, rechteckige, farblose, glasglänzende, anscheinend rhombische Platten. Kalter Äther löst sehr schwer, heißer leicht, Aceton und Alkohol lösen kalt sehr schwer, warm besser, Benzol löst leicht, konz. Schwefelsäure dagegen nicht, ebenso Alkali. Schmilzt bei etwa 237—240° zur farblosen Flüssigkeit und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

Peltigerin.

Vorkommen: In Peltigera malacea Ach.[4]), P. horizontalis L.[4]), P. aphthosa L.[4]), P. venosa L.[4]), P. polydactyla Hoffm.[4])[5]), P. scabrosa Th. Fr.[4]), P. propagulifera Fw.[4]), P. lepidophora Nyl.[4]) und P. canina L.[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Aceton wie aus Äther scheidet es sich in farblosen silbrig glänzenden Blättchen, die teils gleichmäßig, teils gestreckt sechseckig sind. Löst sich in Äther und Benzol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas besser, ebenso in Chloroform. Alkohol sowie Aceton lösen zwar in der Kälte schwer, erheblich besser dagegen beim Kochen, wobei dann, wenn Aceton als Lösungsmittel dient, allmählich Zersetzung des Peltigerins eintritt. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 441, 443 [1898].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 300, 305 [1909].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 288 [1909].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 275, 284, 287, 291, 297, 298 [1909].
[5]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Eisenchlorid keine Färbung. Der Schmelzpunkt des reinen Peltigerins liegt bei etwa 172°[1]. Beim anhaltenden Kochen des Peltigerins mit Aceton bildet sich aber eine Substanz, welche schon bei 166° schmilzt und sich wesentlich leichter in Aceton löst als dasselbe[1]. Sehr leicht löst sich das Peltigerin in heißem Eisessig und krystallisieren daraus beim Erkalten sehr dünne verworrene Nadeln vom Schmelzp. 193°[1].

Durch vorsichtiges Erhitzen des bei 170—180° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzenden und wohl noch nicht ganz reinen Peltigerins zwischen zwei gleich großen (10 cm breiten) Uhrgläsern bilden sich drei farblose Substanzen, wovon zwei derselben sich am oberen Uhrglas als ein nach Phenol riechendes Sublimat absetzen, die dritte aber als amorpher, glasiger Überzug auf der unteren Schale verbleibt. Von den ersteren beiden färbt sich die eine mit Chlorkalk rot (Peltigersäure), die andere nicht (Peltigronsäure)[2].

Die **Peltigersäure**, die sich auch beim Kochen des Peltigerins mit Aceton zu bilden scheint[1], krystallisiert aus heißem Benzol auf Zusatz von Petroläther in derben, meist niedrigen 4seitigen Prismen mit rhombischer Grundfläche und rhombischen Seitenflächen. Löst sich in Aceton, Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform sehr leicht, schmilzt bei etwa 127° und scheint nach $C_{10}H_{12}O_4$ zusammengesetzt zu sein. Ihre alkoholische Lösung reagiert sauer und wird von wenig Eisenchlorid violett gefärbt.

Die **Peltigronsäure**, welche sich aus dem Benzol-Petroläthergemisch sehr langsam abscheidet, bildet dünne, rhombische, glimmerglänzende Blättchen. Löst sich in kaltem Benzol schwer, in heißem leicht, sehr leicht in kaltem Alkohol. Letztere Lösung rötet ebenfalls Lackmuspapier, färbt sich aber durch wenig Eisenchlorid rot mit einem Stich ins Violettbraune. Schmilzt bei 144—145° unter Zersetzung. Alkalien, selbst Kaliumbicarbonat, lösen leicht und ohne Gelbfärbung, ebenso Barytwasser. Die Lösung in verdünnter Kalilauge fluoresciert nach dem Kochen auf Zusatz von Chloroform deutlich grün.

Aus heißgesättigter Benzollösung krystallisiert die Peltigronsäure auch in Form von feinen Nädelchen.

Pertusaren.

Mol.-Gewicht 820,80.

Zusammensetzung: 87,71% C, 12,28% H.

$$C_{60}H_{100}.$$

Vorkommen: In Pertusaria communis DC var. variolosa Wallr. auf Eichen[4].

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und das Pertusaren in den Fraktionen A und C erhalten. Die Fraktion A wird zur Entfernung etwaiger Säure mit Sodalösung behandelt und das Pertusaren aus dem Ungelösten, sowie aus Fraktion C durch Chloroform abgeschieden, in welchem es im Gegensatz zu dem Pertusarin und Pertusaridin sehr schwer löslich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, atlasglänzende, bei 286° schmelzende Blättchen, sublimierbar, kaum in heißem Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig oder Chloroform löslich, nicht löslich in Alkalien, konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure.

Anmerkung. Das Pertusaren ist wahrscheinlich mit Calyciarin identisch, welches wohl aus der vorbezeichneten Pertusarie stammt.

Pertusaridin.

Vorkommen: S. unter Pertusaren.

Darstellung: Aus den Ätherfraktionen A (nach der Behandlung mit Soda) und C. Bleibt bei der Behandlung des in Sodalösung ungelöst bleibenden Teils von A sowie von C mit Chloroform in Lösung, aus welcher bei der Konzentration sich erst Pertusarin, dann Pertusaridin abscheidet, letzteres durch die Form erkenntlich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, farblose Blätter vom Schmelzpunkt 242°, in höherer Temperatur sublimierbar, leicht löslich in Chloroform.

Anmerkung. Ist vielleicht identisch mit Caperidin.

[1] Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
[2] Zopf, Annalen d. Chemie **304**, 279—282 [1909].
[3] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 504—506 [1898].

Pertusarin.

Mol.-Gewicht 442,40.
Zusammensetzung: 80,37% C, 11,39% H.

$$C_{30}H_{50}O_2.$$

Vorkommen und Darstellung: S. unter Pertusaren und Pertusaridin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geschmacklose, bei 235° schmelzende Blättchen, anscheinend unverändert destillierbar, schwerlöslich in Äther, Alkohol und Eisessig, leicht löslich, namentlich beim Erwärmen, in Chloroform, unlöslich in den Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten, sowie in konz. Schwefelsäure.

Porin.

Mol.-Gewicht 746,56.
Zusammensetzung: 69,11% C, 9,45% H.

$$C_{43}H_{70}O_{10} = C_{42}H_{67}O_9 \cdot OCH_3.$$

Vorkommen: In Pertusaria glomerata Ach.[1]).

Darstellung: Der Ätherauszug wird mit Kaliumbicarbonat gewaschen, der Äther dann abdestilliert und der Rückstand durch Umlösen aus heißem Eisessig gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, in Masse gelblich erscheinende, geschmacklose, mikroskopische Blättchen vom Schmelzp. 166°, ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in den Alkalien und deren Carbonaten. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Jodmethyl und läßt sich aus der Reaktionsflüssigkeit mittels Äther eine farblose Substanz, das **Porinin**, abscheiden. Das **Porinin** bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 70—71°, löst sich wenig in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol. Seine alkoholische Lösung wird weder von Eisenchlorid noch von Chlorokalklösung gefärbt, seine Zusammensetzung entspricht der Formel nC_3H_6O.

Stictalbin.

Vorkommen: In Sticta glauco-lurida, Nylander[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit heißem Benzol extrahiert, aus welchem das Stictalbin beim Verdunsten als weißes Pulver ausfällt, das noch aus Aceton umzukrystallisieren ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich beim Verdunsten der Benzollösung in weißen Täfelchen vom Schmelzp. 223° ab, löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, wenig in diesen Solvenzien in der Kälte.

Stigmatidin.

Vorkommen: In Stigmatidium venosum Sm. auf Buchen[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, aus welchem bei starker Konzentration das Stigmatidin krystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, bei 225—227° schmelzende Nädelchen, in Alkohol, Äther, Benzol oder Petroläther selbst beim Kochen schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform. Konz. Schwefelsäure färbt die Masse blutrot bis purpurbraun und löst mit rotbrauner, beim Erhitzen sich nicht verändernder Farbe.

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] 68, 62 [1903].
[2]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 71.
[3]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 70.

Zeorin.

Mol.-Gewicht 776,70.
Zusammensetzung: 80,33% C, 11,42% H.

$C_{52}H_{88}O_4$.

Vorkommen: In Lecanora (Zeora) sordida Körber und einer Varietät derselben[1]); ferner in L. sulphurea[2]), L. thiodes Sprengel[3]), L. epanora Ach.[4]), Haematomma coccineum Dicks.[5]), einer Varietät derselben[6]), H. leiphaemum Ach.[7]), H. porphyrium Pers.[8]), Urceolaria scruposa var. cretacea Mass.[2]), Placodium saxicolum Poll.[5])[9]), Dimelaena oreina Ach.[3]), Physcia caesia[3])[4])[5])[10]), Ph. endococcina Körber[5]), Anaptychia speciosa Wulfen, Cladonia deformis L.[3]), Cl. coccifera var. pleurota Flörke[3]), var. stemmatina Ach.[11]), Cl. bellidiflora var. coccocephala Ach.[11]), Peltigera propagulifera Fw.[12]), Nephromum arcticum[12]), N. antarcticum[12]), N. laevigatum Ach.[12]), N. parile Ach.[12]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert, wobei das Zeorin, wenn mehr als Spuren vorhanden sind, hauptsächlich in die Fraktion A übergeht, die mit verdünnter Kalilauge oder Sodalösung behandelt, um etwaig vorhandene Säuren zu beseitigen, das Zeorin als Unlösliches ergibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet beim langsamen Auskrystallisieren aus Chloroform kurze hexagonale Doppelpyramiden, beim schnelleren Krystallisieren, namentlich aus Benzol, abgestumpfte Pyramiden P · oP, aus Äther auch dünne, sechsseitige Blättchen, aus Eisessig meist sechsseitige, oft gestreckte Täfelchen. Schmilzt bei 247—252°[5]), 230—231°[6])[9]), rasch erhitzt bei 236—238°[9]), langsam erhitzt bei 228°[9]). Äther, Alkohol, Benzol lösen in der Kälte wenig, in der Wärme mehr, Chloroform und Eisessig gut beim Kochen, leicht in Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Alkalien und deren Carbonaten.

Derivate: Zeorin geht beim kürzeren Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in **Zeorinin** $C_{52}H_{84}O_2$ über. Löst sich in kaltem Alkohol und Aceton gut, in kaltem Äther, Chloroform und Benzol sowie in Petroläther leicht, bildet teils Blättchen, teils hexagonale Doppelpyramiden, schmilzt bei 182—184°.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Zeorinin mit 2 Mol. H_2O in farblosen Nadeln Wird das Zeorin mit salzsäurehaltigem Alkohol länger gekocht, so scheidet dann Wasser aus der Lösung **Isozeorinin** $C_{52}H_{84}O_2$ ab, ein weißes, amorphes Pulver, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Zeoridin bildet sich dagegen beim Kochen von Zeorin mit salzsäurehaltigem Methylalkohol; dasselbe krystallisiert in farblosen Nadeln.

Aus Haematomma coccineum wurde das Zeorin mit Atranorin zusammen krystallisiert erhalten. Diese Krystalle zeigen den Schmelzp. 145° und lassen bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge das Zeorin als Skelett derselben zurück[6]).

[1]) Paternò, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 346 [1876].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 328 [1903].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 255, 282, 243 [1897].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 331, 341 [1900].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 40, 64, 67 [1895].
[6]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 161 [1906].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 47 [1902].
[8]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 120 [1906].
[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 482 [1898].
[10]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 554 [1902].
[11]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 275 [1897].
[12]) Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 299, 301, 304, 305, 306 [1909].

II. Farblose Substanzen, welche in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung oder mit beiden Färbungen geben.

Erste Gruppe.

Säuren und Anhydride derselben. Erstere röten in alkalischer oder acetonischer Lösung Lackmuspapier.

Acolsäure.

Vorkommen: In Acolium tigillare Ach.[1]).

Darstellung: Die Ätherlösung wird mit Kaliumbicarbonat gewaschen, wobei sich das acolsaure Natrium in Flocken abscheidet, aus welchem Salz die Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weißliche, sechsseitige Prismen, an den Enden durch rechtwinklig aufgesetzte Pinakoide abgestumpft. Schmilzt bei 176° unter Schäumen, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Alkohol und Chloroform, besser beim Kochen derselben. Ihre alkoholische Lösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt, durch wenig Eisenchlorid dagegen purpurrot. Löst sich farblos in verdünnter Kalilauge, Kaliumcarbonat erzeugt in dieser Lösung einen flockigen Niederschlag des Kaliumsalzes. Ammoniak löst beim Erwärmen die Säure farblos und scheiden sich beim Erkalten der Lösung kleine körnige Krystalle des Ammoniumsalzes aus. Das Bariumsalz ist weiß, krystallinisch.

Alectorialsäure.

Vorkommen: In Alectoria nigricans Ach.[2]).

Darstellung: Die zerschnittenen Thalli werden mit viel Äther ausgekocht und wird der Äther dann fast vollständig abdestilliert. Die sich hierbei ausscheidende Krystallmasse wird, nach dem Abwaschen mit etwas Äther, kurze Zeit mit 60 proz. Alkohol erwärmt, aus welchem sich beim Erkalten die Alectorialsäure abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße, bei 175—176° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, sehr wenig in kochendem Wasser löslich, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol oder Äther, besser beim Kochen; schwer löslich auch in Benzol und Chloroform. Durch Chlorkalk wird die Säure blutrot, durch wenig Eisenchlorid deren alkoholische Lösung rot gefärbt. Alkalien und deren Carbonate sowie Barytwasser lösen gelb; ebenso löst konz. Schwefelsäure, welche auf Zusatz von Wasser anscheinend die unveränderte Säure fallen läßt. Die Auflösung der Säure in verdünnter Kalilauge wird beim Kochen dunkelgelb, dann auf Zusatz von wenig Chloroform rotbraun, ohne grüne Fluorescenz zu zeigen. Mit Barytwasser entsteht ein citronengelber Körper, der aus feinsten Nädelchen bestehende Sphärokrystalle bildet.

Alectorsäure.

Mol.-Gewicht 600,19.

Zusammensetzung: 55,98% C, 4,03% H.

$$C_{28}H_{24}O_{15}.$$

Vorkommen: In Alectoria cana Ach. und Usnea dasypoga Ach.[3])[4]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion der Alectorie wird die Säure teils in Fraktion A, teils in Fraktion B erhalten. Eine etwaige Beimengung von Bryopogonsäure wird durch Auskochen mit wenig Eisessig weggeschafft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße, bei 186° schmelzende Nadeln, schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig oder Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol oder Ligroin, ziemlich gut löslich in kochendem Aceton. Schmeckt bitter. Ihre alkoholische Lösung

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 343 [1900].

[2]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 163.

[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 436 [1900]; **63**, 529 [1900]; **68**, 17 [1903].

[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 330 [1903].

färbt sich mit wenig Eisenchlorid rotbraun. Verdünnte Kalilauge und Ammoniak lösen mit gelber, bald dunkel werdender Farbe. Konz. Schwefelsäure löst gelb, Wasser scheidet daraus die unveränderte Säure ab. Jodwasserstoffsäure gibt mit der Alectorsäure kein Jodalkyl.

Derivate: Das **Kaliumsalz** ist in Wasser schwer löslich, in Kaliumbicarbonat nahezu unlöslich, bräunt sich an der Luft. Das **Bariumsalz** $C_{28}H_{22}O_{15}Ba$ ist ein weißer, flockiger Niederschlag, der feucht an der Luft bald fleischfarben wird.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein farbloser amorpher Körper, welcher aus der Essigsäurelösung durch Wasser gefällt wird und in heißem Wasser schmilzt.

Wird die Säure mit Bariumhydroxyd und wenig Wasser verrieben und dann mit mehr Wasser gekocht, so scheidet sich Bariumcarbonat ab und bildet sich **Alectorinsäure** $C_{27}H_{24}O_{13}$, fällbar aus der Lösung durch Salzsäure. Die Alectorinsäure krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in kleinen weißen Nadeln und gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung. Löst sich bedeutend leichter in Alkohol oder Eisessig als die Alectorsäure. Ihre alkoholische Lösung reagiert zwar neutral, vermag aber gleichwohl Kalilauge zu neutralisieren. Letztere Lösung ist gelb und wird an der Luft immer dunkler, zuletzt schwarzbraun. Auch die Auflösungen in Ammoniak oder Soda färben sich an der Luft rasch dunkel. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium keinen Niederschlag.

Wird dagegen die Alectorsäure nicht mit Bariumhydroxyd (und wenig Wasser) verrieben, sondern sofort mit einer Auflösung von Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, gekocht, so bildet sich eine rote Masse, jedoch keine Alectorinsäure. Diese rote Masse besteht aus **isobryopogonsaurem Barium;** die Bildung der **Isobryopogonsäure** erfolgt nach der Gleichung: $C_{28}H_{24}O_{15} - H_2O = C_{28}H_{22}O_{14}$.

Armoricasäure.

Vorkommen: In Ramalina armorica Nyl.

Darstellung: S. unter Armorsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in kleinen Nadeln, die bei 240° sich zu bräunen beginnen und gegen 260° eine schwarze, gefrittete Masse bilden. Löst sich sehr schwer in heißem Chloroform, Alkohol oder Aceton, besser noch in heißem Eisessig, nicht in Benzol oder Petroläther. Kali- oder Natronlauge lösen mit gelber Farbe, ohne Farbe dagegen die Carbonate derselben; jedoch färben sich letztere Lösungen bald gelb. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Erwärmen, wobei die Schwefelsäure erst rötlichbraun, dann purpurrot und schließlich dunkelrot wird. Die Armoricasäure schmeckt intensiv bitter.

Armorsäure.

Mol.-Gewicht 346,14.

Zusammensetzung: 62,40% C, 5,24% H.

$$C_{18}H_{18}O_7.$$

Vorkommen: In Ramalina armorica Nyl.[1]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion geht die Säure zum Teil in die Fraktion A, zum Teil in die Fraktion B über. Erstere wird zur Entfernung von Atranorin mit heißem Benzol behandelt, dann das Ungelöste mit Fraktion B vereinigt und nun mit Aceton aufgekocht, wobei Armorsäure in Lösung geht, die Armoricasäure dagegen ungelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in farblosen langgestreckten Blättchen, schmilzt wasserfrei bei 226—228° unter Zersetzung. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Chlorkalklösung keine Färbung, mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung. In Kalilauge löst sich die Säure leicht und farblos, jedoch wird diese Lösung bald rot. Die Armorsäure löst sich ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Aceton, wenig in heißem Chloroform, kaum in kaltem Chloroform, nicht in Benzol oder Petroläther.

Derivate: Das Kalium- und Natriumsalz sind leicht löslich. Beim Kochen mit Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, bildet sich Kohlensäure und anscheinend β-Orcin und Everninsäure nach der Gleichung: $C_{18}H_{18}O_7 + H_2O = CO_2 + C_8H_{10}O_2 + C_9H_{10}O_4$.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 7 [1907].

Articulatsäure.

Mol.-Gewicht 392,13.
Zusammensetzung: 55,08% C, 4,11% H.

$$C_{18}H_{16}O_{10}.$$

Vorkommen: In Usnea articulata var. intestiniformis Nyl.[1]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion der Flechte wird die Säure mit Barbatinsäure in der Fraktion B erhalten. Wird letztere mit wenig Kaliumbicarbonatlösung behandelt, so geht die Articulatsäure in Lösung und scheidet hieraus Salzsäure eine gelbliche Masse aus, die in Äther aufgenommen, bei der Destillation desselben als gelblicher Rückstand zurückbleibt. Durch Umlösen aus heißem Alkohol farblos zu erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet kleine, kuglige, aus Blättchen bestehende Aggregate, wie auch kleine, gerad abgestumpfte, lose Blättchen, die sich gegen 240° zu färben beginnen und gegen 260° ganz schwarz, verkohlt sind. Schmeckt intensiv bitter, löst sich frisch gefällt ziemlich gut in Äther, wenig dagegen, wenn krystallisiert. Löst sich gut in heißem Aceton und Alkohol, nicht in Benzol, Petroläther oder Chloroform. Ihre alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid braunrote Färbung, mit Alkohollösung keine Färbung. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die rasch dunkler und schließlich dunkelbraun wird; ist die Lösung noch gelb gefärbt, so scheidet Wasser hieraus gelbe Flocken ab. Kalilauge löst mit gelber Farbe, die bald braunrot wird, desgleichen Kalium- oder Natriumcarbonat, während die Auflösungen der Säure in den Alkalibicarbonaten anfangs kaum gefärbt sind. Die Säure gibt, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol erhitzt, keine Färbung.

Die Articulatsäure krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht.

Atranorin.

Mol.-Gewicht 374,14.
Zusammensetzung: 60,93% C, 4,84% H.
Synonym: Atranorsäure (Paternò), Parmelin und Usnarin (Hesse).

$$C_{19}H_{18}O_8.$$

$$\begin{array}{l} C_6H(CH_3)_2OHOCOOCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C_8H_7O_2 \cdot CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O \end{array}$$

Vorkommen: In Lecanora atra Huds.[2])[3]), L. sordida Pers.[8]), L. cenisea Ach.[3]), L. grumosa Sprengel[3]), L. subfusca Ach.[4]), var. allophana[3]), var. campestris Schaer.[3]), L. glaucoma Hoffm.[4])[5]), L. Swartzii Ach.[4]), L. thiodes Sprengel[3]), Blastenia arenaria var. teicholytum Ach.[4]), Haematomma coccineum Dicks.[6]), var. abortivum Hepp.[7]), var. (?)[8])[9]), H. leiphaemum Ach.[10])[11]), Urceolaria scruposa L., var. vulgaris Körber[12]), var. cretacea Mass.[3]), Placodium saxicolum Poll.[6])[13]), Pl. melanaspis Ach.[6]), Xanthoria parietina L. Th. Fr., jedoch nur in der Schattenform[14]), Parmelia perforata Ach. Nyl.[13])[15]), P. excrescens

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 6 [1907].
[2]) Paternò u. Oglialoso, Gazzetta chimica ital. **1877**, 189.
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 228, 233, 244, 255, 258, 261, 264, 267, 271, 276, 277, 278, 282, 283, 285, 288 [1897].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 472, 475, 487, 488, 542, [1898].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 342, 343, 380 [1900].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 49, 56, 59—65, 67—71 [1895].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 539, 554, 559 [1902].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 132, 160 [1906].
[9]) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 51 [1908].
[10]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 46, 49, 52 [1902].
[11]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 327, 342, 349 [1903].
[12]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 7, 12, 25, 51 [1907].
[13]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 445, 455—458, 464 [1900].
[14]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 244, 246—248, 249, 280—294, 414, 436, 437, [1898]
[15]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 274, 276, 277, 280, 281, 300, 305 [1897].

Arn.[1][2]), P. perlata Ach.[1][3][4][5]), P. olivetorum Nyl.[2][4]), P. tinctorum Despr.[1][4]), P. Nilgherrensis Nyl.[2]), P. saxatilis[3]) var. sulcata Tayl.[2]), var. retiruga D. C.[1]), var. panniformis Ach.[1]), var. omphalodes L.[6]), P. Acetabulum Neck.[1][7]), P. Kamtschadalis[2][8]), P. hyperopta Ach.[9]), P. aleurites Ach.[3]), P. encausta Sommft[9]), P. physodes L.[9][10]), P. Borreri Turn.[5]), P. pertusa Schrank[2][9][11]), P. tiliacea L.[12]), P. scortea Ach.[3]), P. farinacea Bitter[13]), Physcia caesia Hoffm.[3][9][14][15]), Ph. tenella Ach.[9][10]), Ph. aipolia Ach.[9]), Ph. pityrea Ach.[9]), Ph. stellaris L., f. adscendens Fr.[10]), Ph. endococcina Körber[9]), Ph. speciosa L.[2][9]), Ph. ciliaris L.[9][12]), Evernia furfuracea L.[10][11][12]), in allen Formen[16]), E. prunastri L.[2]), var. vulgaris Körber[10]), var. gracilis Körber[10]), E. illyrica[8][17]), E. vulpina L.[10]), Ramalina pollinaria Westr[10]), Cetraria glauca L.[6][8]), C. Fahlunensis Ach.[7]), C. complicata Laurer[18]), C. chlorophylla Humboldt[18]), Diploica canescens Dicks.[17]), Mycoblastus sanguinarius L.[6]), Sphyridium placophyllum Wahlbg[7]), Cladonia rangiferina L.[7]), Cl. rangiformis Hoffm.[10][19]), Cl. gracilis L. var. elongata Wainio[20]), Cl. caespiticia Pers.[20]), Cl. furcata Huis. var. racemosa Hoffm.[20]), var. primata Wainio[20]), Cl. fimbriata L. var. apolepta Ach., f. coniocraea Flörke[20]), Cl. cariosa Ach.[20]), Stereocaulon alpinum Laurer[7][9][12]), St. coralloides Fr.[9]), St. incrustatum Flörke[9]), St. tomentosum Fr., Th. Fr.[9]), St. pileatum Ach.[9]), St. denudatum Flörke, var. genuinum Th. Fr. und pulvinatum Schaer.[9]), St. vesuvianum Pers.[9][21]), St. salazinum Bory[4]), Lepraria latebrarum Ach.[1][14]), Pachnolepia decussata Fr.[22]), Usnea florida L. von Ceylon[17]), Us. hirta L. aus Deutschland[23]), Alectoria implexa Hoffm.[24]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion wird das Atranorin teils in der Fraktion C, teils, wegen seiner geringen Löslichkeit in Äther, in der Fraktion A erhalten. Sofern die in A enthaltenen Begleitstoffe in Kaliumbicarbonat löslich oder in Chloroform oder Benzol unlöslich sind, was durch Vorversuche zu ermitteln ist, wird diese Fraktion mit diesen Solvenzien behandelt, ingleichen ist durch Vorversuche festzustellen, inwieweit Chloroform oder Benzol zur Beseitigung von Beimengungen in der Fraktion C heranzuziehen ist. Schließlich ist es durch Auflösen in heißem Chloroform und Zumischen von doppelten Volumen Alkohol zu reinigen. Falls es frei von krystallinischen Begleitern ist, genügt auch eine wiederholte Krystallisation aus heißem Eisessig zu seiner Reindarstellung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Atranorin krystallisiert in rhombischen Prismen, schmilzt, je nach der Art des Erhitzens, bei 195—197°[3]), 187—188° resp. 191°[10]) unter Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, reichlich namentlich in kochendem Benzol oder Xylol. Alkalien lösen es leicht und mit gelber Farbe, deren Monocarbonate allmählich und ebenfalls gelb, unlöslich dagegen in deren Bicarbonaten. Konz. Schwefelsäure löst gelb. Seine

---

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 445, 455—458, 464, [1900].
2) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 274, 276, 277, 280, 281, 300, 305 [1897].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 228, 233, 244, 255, 258, 261, 264, 267, 271, 276, 277, 278, 282, 283, 285, 288, [1897].
4) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 44—46 [1903].
5) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 482, 483 [1904].
6) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 301, 305, 311, 313 [1899].
7) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 323, 346, 347, 352 [1898].
8) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
9) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 49, 56, 59—65, 67—71 [1895].
10) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 244, 246—248, 249, 280—294, 414, 436, 437 [1898].
11) Hesse, Journ. f- prakt. Chemie [2] **76**, 7, 12, 25, 51 [1907].
12) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 472, 475, 487, 488, 542 [1898].
13) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 42 [1907].
14) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 342, 343, 380 [1900].
15] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 539, 554, 559 [1902].
16) Zopf, Beihefte z. Botan. Centralbl. **14**, 99ff.
17) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 54, 76 [1904].
18) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 46, 49, 52, [1902].
19) Paternò u. Oglialoso, Gazzetta chimica ital. **1877**, 189.
20) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 51 [1908].
21) Coppola, Gazzetta chimica ital. **10**, 9 [1880]; **12**, 19 [1882].
22) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 121 [1901].
23) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 327, 342, 349 [1903].
24) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 132, 160 [1906].

alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot bis purpurn.

Derivate: Das Atranorin besitzt nicht den Charakter einer Säure. Gleichwohl vermag es sich infolge des Gehaltes von Hydroxylen mit Alkalien und alkalischen Erden zu verbinden. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Jodmethyl, β-Orcin, Kohlensäure und ein noch nicht näher bekanntes Produkt; beim Erhitzen mit Wasser oder Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 150—155° Kohlensäure, Atranol, der Methylester der Betorcinolcarbonsäure, beim Kochen mit Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, Atranol, β-Orcin, Methylalkohol und Kohlensäure. Indes geben diese Produkte zusammen nur 18 Atome C; was mit dem restierenden Kohlenstoffatom vorgegangen ist, ist noch unbestimmt. Dagegen verläuft die Spaltung des Atranorins glatt beim Erhitzen mit Alkoholen, indem es dann den Methylester der Betorcinolcarbonsäure und den Hämatommsäureester des angewandten Alkohols liefert. Wird es mit gleichen Teilen Anilin, in Alkohol gelöst, gekocht, so bildet sich eine in gelben Nädelchen krystallisierende Substanz vom Schmelzp. 156°.

Atranol.

$C_7H_8O_3$.

(Synonym: **Atranorinsäure,** (Paternò), **Physciol,** (Hesse).

Entsteht, wenn Atranorin mit Wasser im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 150—155° erhitzt wird. Durch kochendes Wasser, in welchem sich dasselbe löst, ist es von dem gleichzeitig entstandenen Betorcinolcarbonsäuremethylester zu trennen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Wasser in zarten, farblosen Nadeln, ist sublimierbar, schmilzt bei 100—101° [1]), 102—103° [2]), 104—105° [3]). Löst sich in kochendem Wasser gut, sehr leicht in Alkohol und Äther. Alkalien lösen mit gelber Farbe, welche an der Luft ins Rotbraune übergeht. Seine alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid blaugrün. Es verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, wohl aber mit Chininsulfat, wodurch es als ein Phenol charakterisiert wird. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen zwei Körper; der eine ist ein bei 50° leicht flüssiges Öl, die Monoacetylverbindung $C_7H_8(C_2H_3O)O_3$, der andere bildet bei 78° schmelzende Blättchen. Beide Körper geben in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid violette Färbung. Mit frischgeschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bildet sich ein Körper, $C_{11}H_{10}O_4$, der in zarten, weißen Nadeln vom Schmelzp. 80—82° krystallisiert und dessen alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid sehr schwach grünlichschwarz färbt.

Methylester der Betorcinolcarbonsäure (synonym: **Atrarsäure,** Paternò; **Physcianin** und **Ceratophyllin,** Hesse) $C_8H_9O_2 \cdot COOCH_3$, bleibt bei der Behandlung des Krystallgemisches (s. oben) mit kochendem Wasser nahezu ungelöst und läßt sich durch Umlösen in heißer verdünnter Essigsäure leicht reinigen. Bildet zarte weiße Nadeln vom Schmelzp. 140—141° [1]) [2]), 138 und 143° [4]), löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser. Alkalien und deren Monocarbonate lösen gut, nicht dagegen deren Bicarbonate. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett, mit Chlorkalklösung blutrot. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bilden sich Kohlensäure, Jodmethyl und β-Orcin.

Hämatommsäure $C_0H_7O_3 \cdot COOH$. Die Ester dieser Säure entstehen beim Erhitzen des Atranorins mit Alkoholen im geschlossenen Rohre auf 150°. Dieselben wurden von ihrem ersten Darsteller irrtümlich als Säuren (Hämatommsäure, Hämatomminsäure, Hämatommidinsäure) ausgegeben.

Der **Methylester** $C_8H_7O_3 \cdot COOCH_3$, durch Erhitzen des Atranorins mit Methylalkohol zu erhalten, bildet lange, farblose, bei 147° schmelzende Nadeln. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid braunrot.

Der **Äthylester** $C_8H_7O_3 \cdot COOC_2H_5$ bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 111—112°, selten 113°, verflüchtigt sich beim Kochen mit Wasser in zarten Nadeln, löst sich in Äther, Alkohol und Chloroform und färbt sich dessen alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun. Beim längeren Erhitzen des Esters mit Eisessig auf 150° entstehen

[1]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 256 [1882].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 49, 56, 59—65, 67—71 [1895].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 244, 246—248, 249, 280—294, 414, 436, 437 [1898].
[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 188 [1895].

Kohlensäure, Essigäther und Atranol: $C_8H_7O_3 \cdot COOC_2H_5 + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5 + C_7H_8O_3 + CO_2 + C$; in welcher Weise das restierende C-Atom zur Abscheidung gelangt, ist noch nicht ermittelt.

Der **Isopropylester** $C_8H_7O_3 \cdot COOC_3H_7$. Feine, farblose Prismen vom Schmelzp. 75°, in heißem Propylalkohol reichlich, in kaltem wenig löslich.

Der **Isoamylester** $C_8H_7O_3 \cdot COOC_5H_{11}$ krystallisiert aus Holzgeist in kleinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 54°.

Alle diese Ester entstehen aus dem Atranorin nach der Gleichung $C_{19}H_{18}C_8 + R \cdot OH = C_8H_7O_3 \cdot COOR + C_8H_9O_2 \cdot COOCH_3$.

Atranorinsäure.

Mol.-Gewicht 378,14.

Zusammensetzung: 57,38% C, 4,79% H.

$$C_{18}H_{18}C_9.$$

Synonym: Atrinsäure (Zopf).

Vorkommen: In Cladonia rangiformis Hoffm., im Winter gesammelt[1]).

Darstellung: Bildet sich bisweilen, wenn die Auflösung von Atranorin in Eisessig mit Wasser vermischt, bei etwa 80° auf ein geringes Volumen eingedampft wird und ist vom Atranorin dadurch zu trennen, daß deren ätherische Lösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen wird, welche die Atranorinsäure aufnimmt. Auch beim Erwärmen mit Weingeist läßt sich der Mischung die Atranorinsäure entziehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, spröde Nadeln, 1 Mol. H_2O enthaltend, schmilzt wasserfrei bei 157°, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, wenig in Äther, leicht und mit gelber Farbe in den Alkalien und deren Carbonaten. Ihre alkoholische Lösung, welche Lackmus rötet, färbt sich durch wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich kein Jodmethyl, dagegen β-Orcin, beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° Kohlensäure, Atranol und β-Orcin.

Barbatinsäure.

Mol.-Gewicht 360,16.

Zusammensetzung: 63,50% C, 5,59% H.

$$C_{19}H_{20}O_7.$$

CO_2H
CH_3 OH
CH_3
O
CO
CH_3 OCH_3
CH_3
OH

Synonym: Rhizonsäure.

Vorkommen: In Usnea barbata L.[2]), Us. hirta Hoffm. von Traunstein, Ceylon und Hinterindien[3]), Us. florida Hoffm. aus Hinterindien[4]), Us. longissima L.[5]), Us. ceratina Ach.[6])[7]), Alectoria ochroleuca Ehrh.[8]), Rhizocarpon geographicum L. var. contiguum Fr.[9]).

Darstellung: Aus Us. barbata (ceratina?) mittels verdünnter Kalkmilch, Fällen der Lösung mit Salzsäure und Behandlung des getrockneten Niederschlags mit Benzol. Letzteres

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 293 [1898].
[2]) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie **203**, 285 [1380].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 539 [1902]; **68**, 12 [1903]; **73**, 129 [1904].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 131 [1906].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 238 [1898]; **73**, 117 [1906].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 60 [1902].
[7]) Schulte, Diss. Leipzig 1904, S. 18.
[8]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 298 [1899].
[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 527 [1898].

wird auf ein geringes Volumen abdestilliert, wobei d-Usninsäure und Barbatinsäure auskrystallisieren. Äther nimmt daraus im wesentlichen Barbatinsäure auf, welche durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wird. Besser werden die betreffenden Flechten durch Äther extrahiert und diese Lösungen mit Kaliumcarbonat behandelt, welches die Barbatinsäure aufnimmt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 186°. Schwer löslich in kaltem Aceton, Alkohol, Äther und Eisessig, leichter löslich beim Erwärmen, gut löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, jedoch besser beim Erwärmen. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett, von Chlorkalklösung gelblich gefärbt. Kalilauge löst ohne Färbung, konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

Derivate: Kaliumsalz $C_{19}H_{19}O_7K$, erhalten durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Säure mit einfach oder doppeltkohlensaurem Kalium, bildet feine weiße Nadeln, nahezu unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in 60 proz. Alkohol. Aus verdünnter Lösung krystallisiert es mit Krystallwasser, so aus verdünntem Alkohol mit 3 H_2O.

Natriumsalz $C_{19}H_{19}O_7Na + 2\,H_2O$, rhombische, glänzende Blättchen, ziemlich löslich in Wasser.

Bariumsalz $(C_{19}H_{19}O_7)_2Ba + 3\,H_2O$, farblose, in kaltem Wasser unlösliche, in heißem Wasser kaum lösliche Nadeln.

Calciumsalz $(C_{19}H_{19}O_7)_2Ca$, weiße Nadeln, wasserfrei, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser.

Kupfersalz $(C_{19}H_{19}O_7)_2Cu$, mit 3 und 4 Mol. H_2O, kleine Nadeln, anfänglich bräunlich, später bläulichgrün, unlöslich in Wasser.

Bleisalz $(C_{19}H_{19}O_7)_2Pb$, wasserfreie, mikroskopisch kleine Nadeln, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Silbersalz $C_{19}H_{19}O_7Ag$, weiße Nadeln, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Äthylester $C_{19}H_{19}O_7 \cdot C_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf 150°. Farblose, bei 132° schmelzende Prismen, leicht löslich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

Acetylbarbatinsäure $C_{19}H_{19}(C_2H_3O)O_7$, durch Behandlung der Säure mit Essigsäureanhydrid bei 85° zu erhalten, bildet kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 172°, leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol, wenig in Ligroin. Die alkoholische Lösung der Acetylbarbatinsäure färbt sich mit wenig Eisenchlorid bräunlichgrün. Löst sich in Kalilauge, Kaliummono- und Bicarbonat, Soda oder Ammoniak. Ihr Kaliumsalz wird aus seiner wässerigen Lösung durch Kaliumbicarbonat amorph gefällt.

Beim Erhitzen der Barbatinsäure mit Jodwasserstoffsäure bildet sich β-Orcin, Kohlensäure und Jodmethyl: $C_{19}H_{20}O_7 + H_2O + HJ = 2\,C_8H_{10}O_2 + CH_3J + 2\,CO_2$, mit Barytwasser β-Orcin, Kohlensäure und Rhizoninsäure: $C_{19}H_{20}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_8H_{10}O_2 + CO_2$.

Bryopogonsäure.

Mol.-Gewicht 582,18.

Zusammensetzung: 57,71% C, 3,81% H.

$$C_{28}H_{22}O_{14}.$$

Vorkommen: In Alectoria cana Ach. (Alectoria jubata var. cana Arnold)[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dieser bis auf ein geringes Volumen abdestilliert, wobei ein Gemenge von Alectorsäure und Bryopogonsäure sich abscheidet, das durch Behandlung mit zur Lösung des Ganzen ungenügender Menge Eisessig getrennt wird, wobei die Bryopogonsäure mit etwas Alectorsäure in Lösung geht. Durch wiederholtes Umlösen in kochendem Eisessig und Zufügen von wenig heißem Wasser läßt sich die Bryopogonsäure von dem geringen Rückhalt von Alectorsäure befreien.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln, welche bei 240° zu sintern beginnen und bei 260° ganz schwarz werden, ohne geschmolzen zu sein. Löst sich in kaltem Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther sehr schwer, etwas besser beim Erwärmen, ziemlich leicht in heißem Eisessig, wenig in kaltem. Die alkoholische, deutlich sauer reagierende Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid rotbraun. Bei der Behand-

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 487 [1900]; **63**, 529 [1901].

lung mit Jodwasserstoffsäure wird weder Jodalkyl noch Orcin oder ein dem ähnlicher Körper gebildet. Ist geschmacklos. Löst sich in den Alkalien und deren Carbonaten mit gelber, später dunkelrot werdender Farbe. Ammoniak löst gelb und gibt darin Chlorbarium keinen Niederschlag.

Derivate: Die Auflösung der Säure in Kalilauge scheidet, nachdem dieselbe rot geworden ist, **isobryopogonsaures Kalium** in roten Flocken ab. Die hieraus durch Salzsäure abgeschiedene **Isobryopogonsäure** $C_{28}H_{22}O_{14}$ bildet nach dem Trocknen an der Luft eine schwarzbraune, bröcklige Masse, beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver gebend, löst sich beim Erwärmen in Alkohol, Äther und Chloroform mit gelbbrauner Farbe. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot gefärbt. In heißem Eisessig löst sich die Säure gut und scheidet sich daraus als rotes krystallinisches Pulver aus. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur gelbrot; Wasser scheidet daraus rote Flocken der anscheinend unveränderten Säure aus.

Die Isobryopogonsäure bildet sich auch aus Alectorsäure, wenn dieselbe, ohne vorheriges Verreiben mit Barytwasser, sofort damit gekocht wird.

Caprarsäure.

Mol.-Gewicht 500,16.

Zusammensetzung: 57,58% C, 4,03% H.

$$C_{24}H_{20}O_{12}.$$

Synonym: Physodalsäure.

Vorkommen: In Parmelia caperata L.[1]), P. physodes L.[1])[2]), P. (Hypogymnia) pertusa Schrank[2])[3])[4]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert, wobei die Caprarsäure mit d-Usninsäure bzw. Atranorin in der Fraktion A erhalten wird. Durch Behandlung dieser Fraktion mit heißem Benzol werden diese Beimengungen weggelöst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig kleine farblose Nadeln, die gegen 240° sich zu bräunen beginnen und gegen 260° verkohlen. Löst sich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol schwer, besser in heißem Eisessig. Schmeckt intensiv bitter. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurn gefärbt. Kalilauge löst mit gelber, bald dunkler werdender Farbe, namentlich beim Erwärmen, kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen mit gelber Farbe, welche nach längerem Stehen, sowie beim Erwärmen rotbraun wird. Dagegen sind die Auflösungen in Kaliumbicarbonat farblos. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, dann purpurn werdender Farbe; Wasser fällt aus der Lösung rotgelbe bis braune, in Alkohol lösliche Flocken.

Derivate: Das **Bariumsalz** $C_{24}H_{18}O_{12}Ba$ wird als schwachgelblicher Niederschlag durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium erhalten, in kaltem Wasser etwas löslich. Bei der Behandlung der Säure mit Barytwasser wird das Bariumsalz mehr oder weniger verändert und stark gefärbt (rost- bis ziegelrot) erhalten.

Beim Kochen der salzsäurehaltigen, alkoholischen Lösung der Säure bildet sich ein blauer Farbstoff, wobei sich die Lösung erst gelblich, dann rötlich, schmutzigviolett und schließlich schön blau färbt. Der hierbei sich bildende Farbkörper ist jedoch verschieden von der unter den gleichen Verhältnissen aus Protocetrarsäure entstehenden gefärbten Substanz.

Caprarsäureanhydrid $C_{24}H_{18}O_{11}$ entsteht beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Dasselbe ist ein bräunlicher Sirup, löst sich leicht in Alkohol, der nun von wenig Eisenchlorid rotbraun gefärbt wird. In kaltem kohlensauren Kalium löst es sich nur wenig, leicht aber darin beim Erwärmen und wird dabei in Caprarsäure zurückverwandelt.

Beim Kochen der Caprarsäure (1 g) mit gepulvertem Kaliumhydroxyd (2 g) und 150 ccm 97 proz. Alkohol am Rückflußkühler wird 1 Mol. CO_2 aus der Caprarsäure abgeschieden und die einbasische **Capransäure** $C_{23}H_{20}O_{10}$ gebildet. Letztere löst sich leicht in Äther und bleibt beim Verdunsten der Lösung als ein braunroter Rückstand zurück, leicht löslich in Kalilauge, Kaliummonocarbonat und Ammoniak. Ihre Auflösung in Ammoniak gibt mit Chlorbarium einen braunen, flockigen, amorphen Niederschlag. Bei 100° verliert die Capransäure Wasser und geht in das **Capranid** $C_{46}H_{38}O_{19}$, ein kaffeebraunes Pulver, über.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 414, 423 [1898].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 288 [1897].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 350 [1898].
[4]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Cervicornsäure.

Vorkommen: In Cladonia verticillata Hoffm. var. cervicornis Ach.[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rostbraune amorphe Substanz, unlöslich in heißem Wasser und kochendem Benzol, wenig löslich in heißem Alkohol und Aceton, mit gelber bis gelbroter Farbe leicht löslich in heißem Eisessig. Natriumbicarbonat löst mit gelber, Natronlauge mit gelbroter, konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Cetratasäure.

$C_{29}H_{24}O_{14}$.

Vorkommen: In Parmelia cetrata Ach. auf javanischen Cinchonarinden[2]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion wird die Säure in der Fraktion B erhalten und ist dann durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen.

Physiologische und chemische Eigenschaften: Kleine weiße, bei 178—180° unter Aufschäumen schmelzende Nadeln, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, nicht in Benzol, Ligroin oder Wasser. Schmeckt bitter. Konz. Kalilauge löst mit gelber, bald braun werdender Farbe. In Ammoniak quillt die Säure erst zu einer gelben Masse auf, welche sich schließlich mit gelber Farbe löst; Chlorbarium gibt in dieser Lösung keinen Niederschlag. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung rote amorphe Flocken ab.

Die Cetratasäure scheint mit der Bryopogonsäure verwandt zu sein.

Chlorophäasäure.

Vorkommen: In Cladonia chlorophaea Flörke[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit viel Aceton ausgekocht, das Aceton bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, das Abgeschiedene (Wachs usw.) beseitigt und die Lösung weiter verdunstet, bis Krystallisation beginnt. Dabei scheidet sich Fumarprotocetrarsäure in der Hauptsache ab, während die Chlorophäasäure in dem braunen Filtrat gelöst bleibt, aus welchem nun heißes Benzol diese Säure aufnimmt und beim Einengen wieder abscheidet. Nach dem nochmaligen Umlösen aus Alkohol unter Zufügen von heißem Wasser wird die Säure durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 169°, bei welchem Gasentwicklung eintritt. Löst sich in Alkohol und Eisessig leicht, sehr schwer in kaltem Benzol, in heißem ziemlich gut. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid violett gefärbt. Ammoniak löst mit gelber Farbe, Kaliumbicarbonat ohne Gelbfärbung. Chlorkalk färbt weder rot noch gelb. Verdünnte Kalilauge löst mit gelblicher, beim Erwärmen dunkler werdender Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit rötlichbrauner Farbe, die beim Erwärmen dunkelrotbraun bie sepiabraun wird.

Coccellsäure.

Mol.-Gewicht 374,18.
Zusammensetzung: 64,14% C, 5,92% H .

$C_{20}H_{22}O_7$.

Isomer zu Dirhizoninsäure.

Vorkommen: In Cladonia coccifera L.[4]). — var. stemmatina Ach.[5]), Cl. Flörkeana Fr.[6]). — var. intermedia Hepp.[5]), Cl. macilenta Hoffm.[7]) var. styracella Ach.[5]), Cladina amaurocraea Flk.[8]).

---

1) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 51ff.
2) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 43 [1903].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 38 [1907].
4) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 175 [1895].
5) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 245.
6) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 274, 472 [1898]; **62**, 447 [1900].
7) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 339 [1902].
8) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 330 [1898].

Darstellung: Wird in der Ätherfraktion B erhalten und ist bei Cl. Flörkeana und Cl. macilenta von Thamnolsäure durch Äther zu trennen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Eisessig teils in kurzen, sechsseitigen, von Domen begrenzten Prismen, teils an Würfeln erinnernden Säulen, aus Alkohol in platten Nadeln. Schmilzt bei 178°[1]), 184—185°[2]) unter Gasentwicklung. In Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme leicht löslich, weniger in der Kälte. Chloroform löst gut, Benzol schwer, Schwefelkohlenstoff und Petroläther nicht. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid blauviolett, von Chlorkalklösung gelb gefärbt. In Ammoniak, sowie in Strontian- oder Barytwasser löst sie sich schwerer. Kalilauge löst leicht und farblos, ebenso Soda, Kaliummono- und Bicarbonatlösung.

Derivate: Beim Schmelzen (178°) bildet sich ein weißes Sublimat. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Kohlensäure, β-Orcin, Jodmethyl und Coccellinsäure, mit Bariumhydroxyd Rhizonin- und Coccellinsäure:

$$C_{20}H_{22}O_7 + H_2O = \underset{\text{Rhizoninsäure}}{C_{10}H_{12}O_4} + \underset{\text{Coccellinsäure}}{C_{10}H_{12}O_4}\,.$$

Coccellinsäure.

$C_{10}H_{12}O_4$.

Wird am besten durch Jodwasserstoffsäure aus der Coccellsäure erhalten und bleibt in der Reaktionsmasse zurück. Diese wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit schwefligsaurem Natrium und dann mit Kaliumbicarbonat gewaschen, welch letzteres die Coccellinsäure aufnimmt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177°, löst sich leicht in Äther und Alkohol und gibt letzterer Lösung mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung. Über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sublimiert eine weiße Substanz in kleinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 148°, welche in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grünliche Färbung gibt und wahrscheinlich **Mesorcin** ist.

Coccinsäure.

Mol.-Gewicht 428,13.

Zusammensetzung: 58,86% C, 3,76% H.

$C_{21}H_{16}O_{10}$.

Vorkommen: In Haematomma coccineum Dicks. var. abortivum Hepp.[3]) und in einer nicht näher bekannten Varietät von Haem. coccineum[4]).

Darstellung: Die Säure geht bei der Ätherextraktion in die Fraktion B über und ist durch Umlösen aus heißem Eisessig rein zu erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nädelchen, schwer löslich in heißem, kaum in kaltem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther oder Aceton. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid königsblau, durch Chlorkalklösung nicht gefärbt. Beginnt gegen 250° sich zu färben, schmilzt aber erst bei 262—264° unter Zersetzung. Löst sich leicht in Sodalösung. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur farblos, beim Erwärmen wird die Lösung grünlich, dann grünlichviolett.

Aus Eisessig krystallisiert die Säure mit 3 Mol. H_2O.

Conspersasäure.

Mol.-Gewicht 416,13.

Zusammensetzung: 57,67% C, 3,87% H.

$C_{20}H_{16}O_{10}$.

Vorkommen: In Parmelia conspersa Ehrh.[5]).

Darstellung: Die Conspersasäure geht bei der Ätherextraktion in die Fraktion B, mit etwas d-Usninsäure, über, welch letztere durch wenig Chloroform wegzuschaffen ist. Ist dann aus heißem Alkohol umzukrystallisieren.

---

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 175 [1895].
[2]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 245.
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 558 [1902].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 160; **76**, 51 [1907].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 435; **68**, 40 [1903].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kuglige, aus kleinen Nadeln bestehende Aggregate, schmilzt bei 252—256° unter Schäumen, löst sich schwer in heißem Alkohol oder Aceton, kaum in Äther, Ligroin, Chloroform oder Wasser. In Ammoniak quillt die Säure auf und löst sich auf Zusatz von Wasser. Beim Erwärmen mit Kaliummonocarbonatlösung löst sich die Säure auf und scheidet sich dann beim Erkalten das Kaliumsalz der Säure in farblosen, kugligen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten ab; diese Aggregate, sowie die darüber stehende Lösung wird aber bald gelb. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; Wasser erzeugt in dieser Lösung Abscheidung von roten Flocken neben einigen farblosen Nädelchen, letztere wohl von unveränderter Säure. Die alkoholische Lösung zeigt mit wenig Eisenchlorid purpurne Färbung. Wird die Säure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 90° erhitzt, so bildet sich ein Derivat, welches in farblosen, bis 232° schmelzenden Krystallwarzen anschießt und deren alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gibt. Wird dagegen die Säure mit der 15fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 90° erhitzt und dann diese Lösung verdunsten gelassen, so wird ein strahlig krystallinischer Rückstand erhalten, der bezüglich der Form verschieden ist von dem, der unter gleichen Verhältnissen aus Salazinsäure erhalten wird.

Von anderer Seite[1]) wird angegeben, daß die Parmelia conspersa Salazinsäure enthalte, was für die in der Nähe von Wildbad gesammelte Flechte durchaus unzutreffend ist.

Cuspidatsäure.

Mol.-Gewicht 372,16.
Zusammensetzung: 51,59% C, 5,41% H.

$$C_{16}H_{20}O_{10}.$$

Vorkommen: In Ramalina cuspidata Nyl.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, wobei sich das Kaliumsalz der Cuspidatsäure krystallinisch abscheidet, aus welchem dann die Säure mittels Salzsäure und Äther selbst zu gewinnen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus heißem verdünnten Aceton kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 218°, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid blauviolette, mit Chlorkalklösung keine Färbung.

Die lufttrockene Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Diffusinsäure.

Mol.-Gewicht 458,24.
Zusammensetzung: 65,46% C, 6,59% H.

$$C_{25}H_{30}O_8.$$

Synonym: Diffusin.

Vorkommen: In Platysma diffusum (Wbr.) Nyl.[3]), Parmelia sorediata Ach.[4]), Biatora mollis (Wahlb.) Nyl.[5]).

Darstellung: Platysma diffusum wird mit Äther extrahiert und dieser auf ein geringes Volumen abdestilliert, wobei l-Usninsäure sich abscheidet und die Diffusinsäure gelöst bleibt, die beim weiteren Verdunsten der Lösung sich nun als farblose Krystallmasse abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus Benzol in zarten, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in dicken, vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 135—136° ab. Die geschmolzene Säure färbt sich indes mit Chlorkalklösung rot, während die krystallisierte Säure in Alkohol mit Chlorkalk keine Färbung gibt. Letztere Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett. Alkohol und Äther lösen in der Wärme gut, weniger in der Kälte, kochendes Benzol sehr schwer, Chloroform reichlich, Eisessig kalt schwer, kochend leicht. Kalilauge löst leicht und farblos; die Lösung wird aber beim Kochen rötlich und zeigt nach Zusatz von Chloroform grüne Fluorescenz. Kaliumbicarbonat und konz. Schwefelsäure

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 281, 295 [1897].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 440 [1900].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 313 [1899].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 333 [1900].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 321 [1903].

lösen leicht; letztere Lösung wird beim Erwärmen erst gelbbräunlich, dann olivengrün. In Sodalösung reduziert die Säure Permanganat sofort.

Derivate: Das **Kaliumsalz** bildet schmale, farblose Blättchen, das **Bariumsalz,** erhalten durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium, scheidet sich in farblosen, winzigen Drusen ab, die in kaltem und heißem Wasser unlöslich sind.

Formel: Aus den analytischen Resultaten ist für die Diffusinsäure die Formel $C_{31}H_{38}O_{10}$ abgeleitet worden, jedoch stimmt die obige ebensogut, wenn nicht besser dazu und ist, als die einfachere, wohl die wahrscheinlichere.

Dirhizoninsäure.

Mol.-Gewicht 374,18.

Zusammensetzung: 64,14% C, 5,92% H.

$$C_{20}H_{22}O_7.$$

Vorkommen: In Usnea longissima L. aus Ost-Usambara (Deutsch-Ostafrika)[1].

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und zu letzterer Lösung Kochsalz gebracht, wodurch dirhizoninsaures Natrium gebildet wird, das sich abscheidet. Aus dem Natriumsalz wird sodann die Flechtensäure mittels Salzsäure und Äther für sich gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, wasserfreie Nadeln, welche bei 189° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton oder Eisessig lösen, namentlich beim Erwärmen. Auch in Chloroform und Benzol löst sich die Säure etwas, kaum in Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Ligroin oder Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchloird prächtig blau, während Chlorkalklösung keine Färbung verursacht. In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst sich die Säure leicht, jedoch scheiden sich aus letzterer Lösung allmählich Krystalle des Natriumsalzes ab. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bildet die Säure gleich wie die Barbatinsäure β-Orcin und Jodmethyl, jedoch in einem anderen Verhältnis. Auch wird die Dirhizoninsäure beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd davon weit schwieriger angegriffen, als die Barbatinsäure, so daß dieses Verhalten zur Beseitigung von Barbatinsäure dienen kann.

Derivate: Kaliumsalz $C_{20}H_{21}O_7K + 2\,H_2O$, kleine, weiße Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nicht in Äther.

Natriumsalz $C_{20}H_{21}O_7Na + 2\,H_2O$, weiße, gestreckte Blättchen, deren Längsseiten meist abgerundet sind. Sehr leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser.

Bariumsalz $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ba + 2\,H_2O$, zarte, mikroskopische Nadeln, wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ca + 3\,H_2O$, kleine weiße Nadeln, kaum in kaltem, etwas besser in heißem Wasser löslich.

Kupfersalz $(C_{20}H_{21}O_7)_2Cu$, blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Rhizoninsäure.

$$C_{10}H_{12}O_4 = CO_2H \cdot C_6H(CH_3)_2(OCH_3)OH \quad (1, 3, 6, 2, 4)$$ [2].

Bildet sich beim Kochen der Dirhizoninsäure mit Bariumhydroxyd: $C_{20}H_{22}O_7 + H_2O = 2\,C_{10}H_{12}O_4$ sowie neben Coccellinsäure aus Coccellsäure (s. dort), ferner aus Barbatinsäure (s. dort).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Eisessig in Würfeln, aus Alkohol in konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 186°. Sublimiert in höherer Temperatur, löst sich leicht in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Äther. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett, mit wenig Chlorkalklösung gelb; jedoch verschwindet letztere Farbe auf Zusatz von mehr Chlorkalklösung. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Jodmethyl, Kohlensäure und β-Orcin.

Kaliumsalz $C_{10}H_{12}O_4K + H_2O$, farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Kaliummonocarbonatlösung.

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 120 [1906].

[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 531 [1898].

Bariumsalz $(C_{10}H_{11}O_4)_2Ba + 3\,H_2O$, zarte, weiße Nadeln, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich.

Kupfersalz $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu + 3\,H_2O$, hellblaue, kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.

Silbersalz, weißer, körnig krystallinischer Niederschlag, der sich bald in kleine Nadeln umlagert.

Äthylester krystallisiert in langen, weißen Nadeln.

Divaricatsäure.

Mol.-Gewicht 402,20.

Zusammensetzung: 65,63% C, 6,51% H.

$$C_{22}H_{26}O_7.$$

Vorkommen: In Evernia divaricata L.[1])[2]), E. thamnodes Flot.[3]), E. illyrica Zahlbr.[4])[5]), Haematomma ventosum L.[6])[7]).

Darstellung: Evernia divaricata wird mit Äther extrahiert und dieser mit Kaliumbicarbonat gewaschen. Von da wird die Säure mittels Salzsäure und Äther für sich erhalten. Sollte diese Flechte neben Divaricatsäure noch d-Usninsäure enthalten, wie angeblich gefunden wurde, so bleibt diese in der ersten Ätherlösung im wesentlichen gelöst und läßt sich eventuell aus der Divaricatsäure durch Erhitzen mit einer Mischung von (1) Benzol und (9) Ligroin leicht wegschaffen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seideglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 133—135°, deutlich bitter schmeckend. Leicht löslich in Äther, mäßig löslich in kaltem Alkohol, Chloroform oder Benzol, leicht beim Erwärmen; Eisessig, sowie 60 proz. Alkohol lösen in der Kälte ziemlich gut, leicht beim Erhitzen, nicht dagegen Benzin und Petroläther. Alkalien und deren Carbonate lösen ohne Gelbfärbung, Bicarbonate in der Kälte allerdings schwer. Die Auflösung der Säure in verdünnter Kalilauge färbt sich beim Kochen rötlich und fluoresciert auf Zusatz von etwas Chloroform grün. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Chlorkalklösung keine Färbung, färbt sich aber durch wenig Eisenchlorid violett. Von Jodwasserstoffsäure wird die Säure unter Entwicklung von Jodmethyl und Bildung von Orcin zersetzt.

Derivate: Das **Kaliumsalz** löst sich sehr leicht in Wasser und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung krystallinisch zurück.

Natriumsalz $C_{22}H_{25}O_7Na + 3^1/_2\ H_2O$ krystallisiert in langen, weißen Nadeln.

Bariumsalz $(C_{22}H_{25}O_7)_2Ba + 6\,H_2O$, weiße Nadeln, schwer löslich in heißem Wasser.

Calciumsalz $(C_{22}H_{25}O_7)_2Ca + 4\,H_2O$, weiße Nadeln, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser.

Kupfersalz $(C_{22}H_{25}O_7)_2Cu + 5\,H_2O$, blaugrüner Niederschlag.

Anhydrid $C_{22}H_{24}O_6$ bildet sich beim Erwärmen der Divaricatsäure mit Essigsäureanhydrid auf 85°. Farbloser Firnis, der nach monatelanger Aufbewahrung einige farblose Nadeln krystallisieren läßt. Löst sich leicht in Äther, Chloroform und Alkohol; letztere Lösung zeigt (wohl infolge von beginnender Hydrolyse) sehr schwachsaure Reaktion und gibt mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrote Färbung. In Natronlauge löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erwärmen erfolgt aber sofort Auflösung. In Sodalösung löst es sich weder in der Kälte noch beim minutenlangen Erwärmen.

Divaricatinsäure bildet sich beim Erhitzen der Säure mit Bariumhydroxyd, jedoch sehr schwer, leicht dagegen, wenn ihre Auflösung in Kalilauge (etwa 15 Minuten lang) erhitzt wird[5]). Salzsäure fällt dann aus letzterer Lösung Divaricatinsäure, während Orcin[3]) gelöst bleibt, und Kohlensäure, welche sich ebenfalls bei der Reaktion bildet, entweicht.

Die Divaricatinsäure, durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet kurze, glasglänzende Prismen, welche bei 149° unter heftigem Schäumen schmelzen und deutlich bitter schmecken. Leicht löslich in Äther, Alkohol, heißem Benzol, wenig löslich in kaltem

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 364 [1898]; **65**, 550 [1902].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 303 [1897].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 298; **300**, 352 [1898].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 54 [1904].
[5]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 355 [1898].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 468 [1900].

Benzol. Ihre alkoholische Lösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt, dagegen durch wenig Eisenchlorid violett.

Kalilauge, Soda und konz. Schwefelsäure lösen ohne Gelbfärbung.

Divarsäure entsteht neben Divaricatinsäure bei der Einwirkung von Alkali (2 Mol.) in wässeriger $\frac{n}{10}$-Lösung auf Divaricatsäure (1 Mol.) bei 20—30°. Chlorbarium scheidet aus der vorher neutralisierten Lösung rückständige Divaricatsäure ab, während Divaricatin- und Divarsäure gelöst bleiben, welche z. B. durch partielle Fällung mit Salzsäure getrennt werden können. Die in weißen Blättchen und Nadeln krystallisierende Divarsäure löst sich sehr leicht in Äther und Alkohol; letztere Lösung wird durch wenig Chlorkalklösung blutrot gefärbt[1]).

Erythrin, Erythrinsäure.

Mol.-Gewicht 422,17.

Zusammensetzung: 56,84% C, 5,25% H.

$$C_{20}H_{22}O_{10}.$$

```
              C·CH3 CH            C·CH3 CH
C4H9O4·CO·C⫽          ⟍C·O·CO·C⫽          ⟍C·OH
              C·OH  CH            C·OH  CH
```

Erythrin

```
         C·CH3 CH            C·CH3 CH
HO2C·C⫽          ⟍C·O·CO·C⫽          ⟍C·OH
C4H9O4·C      CH            C·OH  CH
```

Erythrinsäure

Vorkommen: In Roccella[2]) Montagnei Bél.[3]), R. fuciformis L.[4])[5])[6]), R. peruensis Krempelh[7])[8]), R. phycopsis Ach.[8]). Aspicilia calcarea L. var. farinosa[9]).

Darstellung: Die Flechten werden mit verdünnter Kalkmilch extrahiert, die Lösung wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol, ohne jedoch denselben zu kochen, umgelöst. Oder die Flechten werden mit Äther extrahiert, wobei sich ein Teil des Flechtenstoffes abscheidet (Fraktion A als Erythrin), der andere Teil desselben als Säure im Äther gelöst bleibt und diesem durch Kaliumbicarbonat entzogen werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus Äther in feinen Nädelchen oder aus Alkohol in kugligen Aggregaten, stets mit 1 Mol. H_2O ab und schmilzt wasserfrei bei 146—148°. Löst sich als Erythrin bei 20° in 238 T. Äther, leichter aber als Erythrinsäure, wenn die Auflösung in Kalkmilch mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt wird. Löst sich als Erythrinsäure wie als Erythrin leicht in heißem Alkohol und Aceton und krystallisiert aber daraus nur als Erythrin. Während die Auflösung von Erythrin in Alkohol Lackmus nicht verändert, rötet dagegen denselben die von Erythrinsäure und bedarf nun 1 Mol. KOH zur Sättigung. In letzterer Form bedarf aber dieser Stoff 2 Mol. KOH zur Neutralisation, in ersterer nur 1 Mol. KOH, wenn Phenolphthalein als Indicator angewandt wird. Das Erythrin löst sich leicht in Alkalien und Barytwasser, sowie in verdünnter Kalkmilch und ist in diesen Lösungen als Säure enthalten; wird es daraus in Äther übergeführt, so ist es wohl in demselben für den ersten Augenblick noch als Säure enthalten, allein, es lagert sich diese bald in die indifferente Form um und scheidet sich in dieser aus. Im ersteren Falle, in welchem die Auflösung in Alkohol neutral reagiert und Erythrin vorliegt,

[1]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

[2]) Heeren, Schweigers Journ. **59**, 346. — Kane, Annalen d. Chemie **39**, 31 [1841]. — Schnuck, Annalen d. Chemie **61**, 64 [1847].

[3]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 73 [1848].

[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 304 [1861]; **139**, 29 [1866].

[5]) Lamparter, Annalen d. Chemie **134**, 250 [1865].

[6]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 257, 261 [1898].

[7]) Hesse, Annalen d. Chemie **199**, 338 [1879].

[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 134, 136 [1905].

[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 470 [1900].

ist dieser Körper **Lecanorylerythrit,** im andern, in welchem die Auflösung Lackmus rötet, **Erythrolecanorsäure.** Die Verbindungen dieses Stoffes mit Basen leiten sich nur von letzterer Form ab. In beiden Fällen färbt sich die alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurn, mit Chlorkalk blutrot.

Derivate: Bleisalz, aus der Auflösung des Erythrins in Magnesia mit Bleizucker gefällt, ist $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Pb_3 + 3\,H_2O$. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleizucker entsteht $C_{20}H_{20}O_{10}Pb$ (bei 150°), der ammoniakalischen Lösung mit Bleizucker $C_{20}H_{18}O_{10}Pb_2$ oder mit Bleiessig $(C_{20}H_{17}O_{10})_2Pb_5$. Alle diese Niederschläge sind amorph.

Tribromerythrin $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1^1/_2H_2O$. Brom wird zur ätherischen Erythrinlösung getropft, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird. Kuglige, weiße Aggregate, leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther, schmelzbar bei etwa 139° unter Schäumen. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot.

Wird das Erythrin mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Orcin, Kohlensäure und Pikroerythrin, mit Barytwasser erwärmt zunächst in Orsellinsäure und Pikroerythrin $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = C_8H_8O_4 + C_{12}H_{16}O_7$, beim Kochen aber in Kohlensäure, Orcin und dl-Erythrit: $C_{20}H_{22}O_{10} + 2\,H_2O = 2\,C_7H_8O_2 + C_4H_{10}O_4 + 2\,CO_2$. Dagegen entsteht beim Kochen mit Methyl-, Äthyl- oder Isoamylalkohol einerseits der betreffende Orsellinsäureester, andererseits Pikroerythrin.

Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$, bildet sich beim Kochen des Erythrins bzw. der Erythrinsäure mit Wasser oder mit Methyl-, Äthyl- oder Isoamylalkohol, sowie bei der Einwirkung von Kalk- oder Barythydrat auf diesen Flechtenstoff. Dasselbe scheidet sich aus Wasser teils in haufenförmigen Massen ab und ist dann wasserfrei, teils in Nadeln mit 1 Mol. H_2O oder seideglänzenden, leicht verwitternden Prismen mit $3\,H_2O$. Schmelzp. 158°. Schmeckt intensiv bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Äther, dem es sich durch Kaliumbicarbonatlösung entziehen läßt, also eine Säure **(Erythroorsellinsäure)** ist. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot und reagiert deutlich sauer. Beim Kochen mit Bariumhydroxyd zerfällt es in Kohlensäure, Orcin und dl-Erythrit: $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_4H_{10}O_4 + C_7H_8O_2 + CO_2$.

Dibrompikroerythrin $C_{12}H_{14}Br_2O_7$. Pikroerythrin wird mit Äther überschichtet und dazu Brom gebracht, bis solches nicht mehr absorbiert wird. Blaßgelber Firnis, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kochendem Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung purpurviolett, unterchlorigsaures Natrium dieselbe vorübergehend blutrot.

dl-Erythrit. Dieser Zucker wird nicht nur durch Baryt- oder Kalkhydrat bei der Spaltung des Erythrins bzw. der Erythrinsäure, sowie des Pikroerythrins erhalten, sondern findet sich auch in den Roccellaarten, die Erythrin bzw. Erythrinsäure enthalten, als solcher fertig gebildet vor (s. „Zuckerarten").

β-Erythrin.

Mol.-Gewicht 436,19.
Zusammensetzung 57,77% C, 5,54% H.

$$C_{21}H_{24}O_{10}.$$

Vorkommen: In einer Flechte von Valparaiso, welche eine verkümmerte Art von Roccella fuciformis sein soll[1]).

Darstellung: Die Flechte wird bei gewöhnlicher Temperatur etwa eine Stunde lang mit dünner Kalkmilch stehen gelassen und aus der Lösung sodann die Säure zweckmäßig durch Schwefelsäure gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Weingeist krystallinische, kuglige Massen, mit 1 Mol. H_2O; letzteres entweicht bei 100° und schmilzt dann die Substanz bei 115—116°.

Derivate: Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser zerfällt es in Orsellinsäureäthylester bzw. Orsellinsäure und **β-Pikroerythrin** $C_{13}H_{16}O_6$. Letzteres scheidet sich aus der konz. wässerigen Lösung in nadelförmigen Krystallen ab. Beim Kochen desselben mit Barytwasser zerfällt es in Kohlensäure, dl-Erythrit und β-Orcin: $C_{13}H_{16}O_6 + 2\,H_2O = CO_2 + C_4H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2$.

---

[1]) Lamparter, Annalen d. Chemie **134**, 243 [1865].

Evernsäure.

Mol.-Gewicht 332,13.

Zusammensetzung: 61,42 % C, 4,85% H.

$C_{17}H_{16}O_7$.

Vorkommon: In Evernia prunastri L.[1][2], var. vulgaris Körber[3][4] und gracilis Körber[3]. Ramalina pollinaria Westr.[3][4].

Darstellnug: Die Evernie wird mit verdünnter Kalkmilch, besser mit Äther ausgezogen. In beiden Fällen wird die Säure durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt, wobei ein längeres Kochen zu vermeiden ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, scharfkantige, farblose Prismen vom Schmelzp. 168—169°, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in kochendem, ziemlich löslich in kaltem Alkohol und Äther. Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, Kalium- oder Natriumcarbonat lösen leicht und mit gelber Farbe, kohlensaures Ammoniak löst jedoch erst beim Erwärmen. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; Wasser scheidet daraus die unveränderte Säure ab. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Chlorkalklösung nicht, dagegen mit wenig Eisenchlorid purpurviolett. Die Evernsäure ist einbasisch.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{17}H_{15}O_7K + H_2O$, farblose, seideglänzende Nädelchen, wenig in kaltem Wasser und in Kaliumbicarbonatlösung löslich.

Bariumsalz $(C_{17}H_{15}O_7)_2Ba + H_2O$, kleine Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert die Evernsäure Kohlensäure, Orcin und Jodmethyl: $C_{17}H_{16}O_7 + HJ + H_2O = 2\,C_7H_8O_2 + 2\,CO_2 + CH_3J$, beim Kochen mit Bariumhydroxyd Kohlensäure, Orcin und Everninsäure: $C_{17}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_9H_{10}O_4$.

Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ wird auch beim Auskochen der Flechte mit Wasser, wahrscheinlich durch Zersetzung von Evernsäure erhalten, besser durch Kochen der Evernsäure mit Bariumhydroxyd. Bildet geschmacklose Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmelzp. 157 bis 158°. In kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, sowie reichlich löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich dagegen in kochendem Benzol. Ihre wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Kohlensäure, Orcin und Jodmethyl.

Das **Bariumsalz** $(C_9H_9O_4)_2Ba + 8\,H_2O$ bildet kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser, das **Silbersalz** ist $C_9H_9O_4Ag$.

Der **Äthylester** $C_9H_9O_4 \cdot C_2H_5$ bildet sich beim Kochen der Evernsäure mit Alkohol unter Zusatz von wenig Kaliumhydroxyd oder des Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl. Farblose Prismen, geruch- und geschmacklos, bei 56°[1], 72°[4] schmelzend. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Trinitroeverninsäure (Evernitinsäure) $C_9H_7(NO_2)_3O_4$ wird durch Erwärmen von Everninsäure in konz. Salpetersäure bis zur Lösung erhalten. Blaßgelbe lange Nadeln oder weißes Pulver, in 830—1000 T. Wasser von 25° löslich, leichter löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Äther. Färbt die Haut gelb.

Das **Kaliumsalz** $C_9H_6(NO_2)_3O_4K + 2\,H_2O$, orangerote Nadeln, verpuffen beim Erhitzen. **Bariumsalz,** braungelbe, beim Erhitzen heftig verpuffende Nadeln. **Bleisalz,** gelbbraune, sternförmig gruppierte Nadeln.

Isomer zu Evernsäure ist die

Ramalsäure.

$C_{17}H_{16}O_7$.

Vorkommen: In Ramalina pollinaria Westr.[5].

Darstellung: Bei der Ätherextraktion wird aus dieser Flechte zunächst eine Abscheidung von d-Usninsäure und Ramalsäure erhalten. Chloroform löst davon die d-Usninsäure und läßt die andere Säure ungelöst.

---

[1]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 83 [1848].

[2]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 298 [1861].

[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 246, 249 [1898].

[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 300, 306 [1897].

[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 253 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Winzige, farblose Prismen oder kurze Nadeln vom Schmelzp. 180°, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem besser löslich, in Äther, Chloroform oder Benzol selbst beim Kochen schwer löslich, leicht löslich dagegen in heißem Eisessig[1]). Kali- oder Natronlauge löst mit gelblicher, beim Kochen ins Rötliche umschlagender Farbe. Kaltes Ammoniak und Natriumcarbonat lösen kalt schwer, kochend leichter. Ihre alkoholische Lösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt, durch wenig Eisenchlorid violett. Ihr **Kaliumsalz** $C_{17}H_{15}O_7K$ bildet feine Prismen, die sich in Wasser und Alkohol schwer lösen.

Beim Kochen mit Bariumhydroxyd bildet sich Kohlensäure, Orcin und Everninsäure: $C_{17}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_9H_{10}O_4$.

Die Isomerie der beiden Säuren, der Evern- und Ramalsäure, ergibt sich aus folgendem:

```
          CO2H                           CO2H
           |                              |
           C                              C
   HO · C/   \C · CH3             HO · C/   \C · CH3
     CH|     |CH                    CH|     |CH
        \   /                          \   /
        C · O                          C · O
           |                              |
           CO                             CO
           |                              |
           C                              C
CH3O · C/   \C · CH3           CH3 · C/   \C · OCH3
     CH|     |CH                    CH|     |CH
        \   /                          \   /
        C · OH                         C · OH
     Evernsäure                     Ramalsäure
```

Evernursäure.

Mol.-Gewicht 458,21.

Zusammensetzung: 62,85% C, 5,72% H.

$$C_{24}H_{26}O_9.$$

Vorkommen: In Evernia furfuracea L. (Ach.[2]), Parmelia physodes L. (Ach.)[3]), Menegazzia pertusa Schrank.[4]).

Darstellung: Evernia furfuracea wird mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, welcher die Evernursäure aufnimmt, die über ihr Kaliumsalz zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 198 bis 200°, sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, kaum in Benzol, nicht in Petroläther, schwer in kaltem, leicht in heißem Eisessig. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett, mit Chlorkalklösung schwachgelb. Gibt mit Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl, wird aber von dieser Säure beim Erhitzen zersetzt, wobei weder Orcin noch β-Orcin entsteht.

Derivate: Kaliumsalz $C_{24}H_{25}O_9K + 2 H_2O$, durch Sättigen der alkoholischen oder acetonischen Lösung der Säure mit Kalilauge erhalten, krystallisiert beim Verdunsten der Lösung in kurzen, farblosen Prismen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Bariumsalz. Die wässerige Auflösung des Kaliumsalzes gibt mit Chlorbarium einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich in reinem Wasser ziemlich löst, in salzhaltigem weniger.

Triacetylevernursäure $C_{24}H_{23}(C_2H_3O)_3O_9$, durch Erhitzen der Säure mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 80—90° erhalten, ist ein farbloser Firnis, der ausgetrocknet beim Zerreiben ein bei 60—65° schmelzendes, weißes Pulver gibt, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Beim Kochen der Evernursäure mit in Wasser gelöstem Bariumhydroxyd spaltet sich Kohlensäure ab und bildet sich **Evernurol** $C_{23}H_{26}O_7 = C_{24}H_{26}O_9 - CO_2$. Dasselbe läßt

---

1) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 306 [1897].
2) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 534 [1901]; **68**, 19 [1903]; **76**, 19 [1907].
3) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 23 [1907].
4) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

sich aus der Lösung durch Salzsäure und Äther abscheiden und krystallisiert aus Essigsäure in kurzen, weißen Prismen vom Schmelzp. 190°, löst sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in Benzol, etwas besser in heißem Chloroform, aus welchem es sich beim Erkalten rasch in Krystallen abscheidet. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid grünlichbraun, mit Chlorkalklösung blutrot. In Natronlauge, Ammoniak oder Barytwasser löst es sich leicht und wird daraus durch Salzsäure in weißen Flocken abgeschieden. Konz. Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur farblos, jedoch wird diese Lösung bald grünlichgelb, beim Erwärmen braun.

Farinacinsäure.

Mol.-Gewicht 472,26.
Zusammensetzung: 66,06% C, 6,83% H.

$$C_{26}H_{32}O_8.$$

Vorkommen: In Parmelia (Hypogymnia) farinacea Bitter[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther ausgezogen, der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und das sich hierbei abscheidende Atranorin abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert bei dem weiteren Eindunsten die Farinacinsäure, welche nach dem Kochen mit kleinen Mengen Benzol (zur Entfernung von Schmieren, sowie den etwaigen Rest von Atranorin) durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, schneeweiße, nicht bitterschmeckende Nädelchen. Der anfängliche Schmelzpunkt von etwa 194° läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Eisessig auf 202—203° erhöhen. Löst sich in der Kälte leicht in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform und Eisessig, leicht in heißem Eisessig, sehr schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett, durch Chlorkalklösung nicht gefärbt. Kalilauge löst mit gelblicher Farbe, die beim Kochen dunkler wird. Natriumbicarbonat und Sodalösung lösen leicht; letztere Lösung reduziert Permanganat.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird eine farblose, bei 156—157° schmelzende Substanz erhalten.

Fumarprotocetrarsäure.

$$C_{62}H_{50}O_{35} = 2\,C_4H_4O_4,\ C_{54}H_{42}O_{27}.$$

Verbindung von Fumarsäure mit Protocetrarsäure.

Vorkommen: In Cetraria islandica L.[2]), C. fahlunensis[3]), Dendrographa leucophaea Tuck.[4]), Cladina rangiferina L.[3])[5]), Cl. silvatica[3]), Cladonia fimbriata L. var. simplex Weis f. minor und f. major Hag.[6]), — var. cornuto-radiata Coem.[6]), Cl. chlorophaea Flörke[6]), Cl. subcervicornis Wainio[6]), Cl. pityrea Flörke var. cladomorpha Flörke[6]), Cl. gracilis L. var. chordalis Flörke[6]), — var. elongata Jacq.[7]), Cl. pyxidata L. var. neglecta Flörke[7]), — var. cerina Arnold[7]), Cl. verticillata Hoffm. var. evoluta Wainio[7]), — var. cervicornis Ach.[7]), — f. phyllophora (Flörke) Sandstede[7]), Cl. pityrea var. Zwackhii Wainio[7]), Cl. furcata Huds. var. racemosa Hoffm.[7]), — var. pinnata Flörke[7]), Cl. foliacea Huds. var. alcicornis Lightf.[7]), — var. convoluta Lam.[7]), Cl. fimbriata L. var. apolepta Ach. f. coniocraea Flörke[7])

Darstellung: Diese Verbindung wird am besten aus Cetraria islandica in der Art dargestellt, daß die Flechte 1—2 Tage lang mit Äther, dann mit heißem Aceton extrahiert wird. Aus letzterem scheidet sich die Fumarprotocetrarsäure bei der Extraktion und folgendem Erkalten der Lösung fast vollständig aus. Zur Reinigung wird die Masse erst mit kleinen Mengen Eisessig aufgekocht, dann das Ungelöste aus heißem Aceton umkrystallsiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Aceton in farblosen Nadeln; dieselben schmelzen nicht, von etwa 240° an werden sie braun, dann über 260° hinaus

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 42 [1907].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 296 [1898]; **70**, 458 [1904].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 323, 328, 352 [1898].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 272 [1898].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 102 [1906].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 27, 28, 32, 36, 38, 39 [1907].
[7]) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 51 [1908].

schwarz. Bei etwa 270° sublimiert Fumarsäure ab. Schmeckt stark bitter. In heißem Wasser löst sich diese Verbindung sehr schwer; die Lösung reagiert sauer und schmeckt bitter. Chloroform, Benzol und Ligroin lösen selbst in der Wärme nicht, kochender Äther, Alkohol oder Eisessig sehr schwer, am besten kochendes Aceton, wenn auch schwer. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurn. Die Alkalien und deren Carbonate lösen leicht und mit gelber Farbe, welche bald dunkler wird. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe; Wasser scheidet hieraus rote bis rotbraune Flocken ab. Beim Kochen mit schwefel- oder salzsäurehaltigem Alkohol färbt sich die Lösung blau und erfolgt eventuell eine blaugefärbte Abscheidung.

Die Säure zerfällt bei ihrer Auflösung in Alkalien oder deren Carbonaten in Fumarsäure und Protocetrarsäure: $C_{62}H_{50}O_{35} = 2\,C_4H_4O_4 + C_{54}H_{42}O_{27}$. Salzsäure scheidet hieraus Protocetrarsäure ab, jedoch nimmt dieselbe einen kleinen Teil der Fumarsäure mit nieder; wird mit Äther ausgeschüttelt, so wird ein großer Teil Fumarprotocetrarsäure zurückgebildet.

Protocetrarsäure.

$$C_{54}H_{42}O_{27} = 3\,C_{18}H_{14}O_9.$$

Vorkommen: Diese Säure kommt außer in Verbindung mit Fumarsäure[1]) in den obengenannten Flechten wahrscheinlich noch für sich in anderen Flechten vor, so namentlich in einigen Ramalinaarten (s. Ramalinsäure).

Darstellung: Die Fumarprotocetrarsäure wird mit Alkali oder Ammoniak neutralisiert, in verdünnter, wässriger Lösung mit Chlorbarium ausgefällt, der Niederschlag noch feucht mit einem Überschuß von Salzsäure behandelt und die abgeschiedene Säure aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Auch durch Auflösen der Fumarprotocetrarsäure in überschüssiger Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung und Fällen der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure läßt sich die Protocetrarsäure für sich gewinnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Im Gegensatz zur Fumarprotocetrarsäure löst sich die Protocetrarsäure ziemlich gut in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig, aus welchen sie sich in feinen, weißen Nädelchen abscheidet. Äther löst die frisch gefällte Säure gut, die krystallisierte aber schwer; Chloroform, Benzol oder Ligroin lösen nicht. Die frisch gefällte Säure löst sich auch etwas in reinem Wasser, demselben saure Reaktion und bittern Geschmack erteilend. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurn gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst rot, Wasser scheidet aus der Lösung rotbraune Flocken ab. Alkalien und deren Monocarbonate, sowie Ammoniak lösen die Säure und neutralisieren dieselbe; diese Lösungen sind gelb gefärbt und färben sich bei einem Überschuß des basischen Lösungsmittels rasch dunkler. Beim Erhitzen der Säure mit schwefel- oder salzsäurehaltigem Alkohol färbt sich die Lösung anfänglich rötlich, dann violett, schließlich blaugrün bis blau. Die Säure bräunt sich über 200° hinaus erhitzt und ist bei 260° ganz schwarz, verkohlt. Dabei oder noch höher erhitzt, bildet sich kein Sublimat. Beim Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoffsäure tritt Zersetzung derselben ohne Bildung von Jodalkyl ein.

Die Säure wird in acetonischer oder alkoholischer Lösung druch 1 Mol. KOH als $\frac{n}{2}$-Lösung angewandt neutralisiert und läßt sich als einen Komplex von 3 Mol. $C_{18}H_{14}O_9$ auffassen, die bald für sich, bald in Gemeinschaft in Reaktion treten.

Derivate: Das **Kalium-** und **Natriumsalz**, durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit den betreffenden Alkalien zu erhalten, bildet nach dem Verdunsten der Lösung braune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Massen.

Bariumsalz $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ba_3$ oder $(C_{18}H_{13}O_9)_2Ba$, durch Fällen der mit Ammoniak neutralisierten Lösung mit Chlorbarium erhalten, ist ein weißer, flockiger Niederschlag, wenig löslich in Wasser. Bei einem Überschuß von Ammoniak fällt dagegen ein nach $C_{54}H_{38}O_{27}Ba_2$ zusammengesetzter Niederschlag aus.

Das **Calciumsalz** $(C_{54}H_{39}O_{27})_2Ca_3$ ist eine gelatinöse Masse, welche nach dem Trocknen an der Luft unansehnlich wird.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 468, 740 [1898]. An bezeichneter Stelle ist nur von Protocetrarsäure die Rede, die in Wirklichkeit in den betreffenden Flechten an Fumarsäure gebunden war, wie neuere Untersuchungen dargetan haben.

Alkylverbindungen[1][2][3][4]: Wird die Protocetrarsäure oder die Fumarprotocetrarsäure mit Methyl- oder Äthylalkohol, mit oder ohne Zusatz von Pottasche, gekocht, so tritt ein Austausch von Wasserstoff in dem Molekül der Protocetrarsäure gegen Alkyl ein, der am vollkommensten dann ist, wenn von 1 Mol. Säure genau 1 Alkyl aufgenommen wurde. Die Sättigungskapazität dieser neuen Derivate ist genau dieselbe wie die der Protocetrarsäure. Diese Derivate lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen sowohl als $C_{18}H_{13}RO_9$ betrachten, wenn R das Alkyl bedeutet, als auch als $C_{54}H_{39}R_3O_{27}$, also als Anlagerung von 3 Mol. $C_{18}H_{13}RO_9$ zu 1 Atomkomplex, der sowohl beim Sieden seiner Lösungen wie beim Krystallisieren in diese 3 Mol. zu zerfallen vermag.

Methylprotocetrarsäure $C_{18}H_{13}(CH_3)O_9 = C_{17}H_{12}(OCH_3)O \cdot COOH$[1]. Fein gepulverte Fumarprotocetrarsäure (1 g) wird mit Methylalkohol (15 ccm) im geschlossenen Rohre 48 Stunden lang auf 100° erhitzt. Sodann wird die Lösung mit $\frac{n}{2}$-Kalilauge neutralisiert und aus dem sich abscheidenden Kaliumsalz, nachdem es mittels Kaliummonocarbonat gelöst wurde, die Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Die Methylprotocetrarsäure bildet farblose Rhomboeder oder kurze Prismen; meistens werden aber diese Krystalle gelblich gefärbt erhalten. Dieselben bräunen sich gegen 200° und sind bei 240° tiefschwarz gefärbt, ohne geschmolzen zu sein. Die Säure löst sich gut in heißem Eisessig, weniger in heißem Alkohol oder Aceton, kaum in Äther, nicht in Benzol, Ligroin, Chloroform oder Wasser. Die sauer reagierende, alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid purpurne Färbung. Konz. Schwefelsäure löst mit gelblicher Farbe, welche bald blutrot, dann dunkelbraun wird. Kali- und Natronlauge lösen mit gelblicher Farbe; Salzsäure erzeugt in diesen Lösungen weiße, amorphe Niederschläge, welche sich bald in kleine Nadeln umlagern.

Derivate: Das **Kaliumsalz** $C_{18}H_{12}(OCH_3)O_6 \cdot COOK$ oder $3\,C_{18}H_{12}(OCH_3)O_6 \cdot COOK$ entsteht beim Neutralisieren der alkoholischen Lösung der Säure mit $\frac{n}{2}$-Kalilauge. Weiße, kleine Nadeln, welche jedoch in heißem Wasser, worin sie sich schwer lösen, sauer reagieren. Wird das Salz in alkoholischer Lösung mit der gleichen Menge $\frac{n}{2}$-Kalilauge vermischt, so scheiden sich dann weiße Nadeln ab, welche nach $C_{54}H_{34}(OCH_3)_3O_{24}K_5$ zusammensgesetzt sind, deren Lösung in Wasser indes basisch reagiert[1].

Trimethylcetrol $C_{54}H_{46}O_{20}$. Methylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure (1 g) werden mit 15 ccm Methylalkohol, welcher mit konz. Schwefelsäure (0,5 ccm) vermischt ist, im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Dabei bildet sich neben Polytrimethylcetrol (Niederschlag) Trimethylcetrol, welches gelöst ist, und Kohlensäure: $C_{54}H_{39}(OCH_3)_3O_{24} = C_{51}H_{37}(OCH_3)_3O_{17} + 3\,CO_2 + H_2O$[1].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünlichblaue Brocken, schmeckt bitter, löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig, namentlich in der Wärme, kaum in Äther und Benzol, nicht in Ligroin. Chloroform löst erheblich. Die alkoholische Lösung ist tief dunkelbraunrot gefärbt, auf Zusatz von wenig Schwefelsäure wird dieselbe dunkelblau, durch wenig Eisenchlorid tintenartig schwarz. Natronlauge löst mit gelber Farbe, Salzsäure scheidet aus der Lösung grünlichblaue Flocken der anscheinend unveränderten Substanz ab. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, die bald dunkelbraun wird. Es besitzt keinen Schmelzpunkt, gegen 250° backt es zusammen und zersetzt sich allmählich, wenn höher erhitzt.

Dimethylprotocetrarsäure $C_{54}H_{40}(OCH_3)_2O_{25} = 2\,C_{18}H_{13}(OCH_3)O_8 + C_{18}H_{13}(OH)O_8$ entsteht beim zweistündigen Kochen von 2 g Fumarprotocetrarsäure, 1,2 g feingepulvertem Kaliumbicarbonat und 200 ccm Methylalkohol im Rückflußkühler. Ist dann wie die vorerwähnte Methylprotocetrarsäure zu gewinnen.

Löst sich leichter in heißem Eisessig und Alkohol als die vorige Säure, nicht in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid purpurne Färbung. Im übrigen verhält sich diese Säure wie die Methylprotocetrarsäure. Ihr **Kaliumsalz** $C_{54}H_{37}(OH)(OCH_3)_2O_{24}K_3$ bildet kleine, farblose, in Alkohol schwer lösliche Prismen.

---

[1] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 468—480 [1904], sowie noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

[2] Knop u. Schnedermann, Journ. f. prakt. Chemie **39**, 363 [1846].

[3] Hilger u. Buchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 463 [1900].

[4] Simon, Archiv d. Pharmazie **240**, 521 [1902]; **244**, 459 [1906].

Äthylprotocetrarsäure (Cetrarsäure) $C_{18}H_{13}(OC_2H_5)O_8$ respektive Triäthylprotocetrarsäure $3\,C_{18}H_{13}(OC_2H_5)O_8$ wird direkt aus der Cetrarie erhalten, wenn dieselbe mit etwas Kaliummonocarbonat vermischt und dann mit Alkohol ausgekocht wird. Besser ist jedoch, die Fumarprotocetrarsäure 24 Stunden lang mit abs. Alkohol am Rückflußkühler zu kochen. Die Lösung wird sodann konzentriert, worauf die Cetrarsäure krystallisiert. Äther nimmt daraus die anhaftende Fumarsäure in der Hauptsache weg, von dem Rest derselben wird dann die Säure durch wiederholte Krystallisation aus heißem Alkohol befreit. Auch durch Überführung der Säure in ihr Kaliumsalz kann dieselbe von der Fumarsäure getrennt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, kleine Nadeln, von bitterem Geschmack. Wird von etwa 220° braun und verkohlt höher erhitzt allmählich, ist bei 250° ganz schwarz. Löst sich etwas in heißem Wasser, schwer in kaltem, besser in heißem Alkohol, wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Aceton, kaum in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Benzol oder Petroläther. Ihre Auflösung in abs. Alkohol reagiert sauer und wird die Säure darin von 1 Mol. $\frac{n}{2}$-Alkali neutralisiert, dagegen in verdünntem Alkohol von 2 Mol. $\frac{n}{10}$-Alkali. Ammoniaklösung, Natron- oder Kalilauge lösen die Säure, sofern mehr als 1 Äquivalent genommen wird, mit gelblicher Farbe, die bei mehr als 2 Äquivalent bald dunkelbraun wird. Kalium- und Natriumbicarbonat lösen mit gelblicher Farbe; nach einiger Zeit scheiden sich daraus die betreffenden sauren Cetrarate ab. Permanganat wird von der Säure schon in der Kälte, ammoniakalisches Silbernitrat erst beim Erwärmen unter Bildung eines schwachen Silberspiegels reduziert. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe, die allmählich braunrot und schließlich schmutzigbraun wird, salzsäurehaltiger Alkohol führt die Säure beim Erhitzen allmählich in Triäthylcetrol über.

Die Äthylprotocetrarsäure oder Cetrarsäure ist einbasisch, enthält aber außer der freien CO_2H-Gruppe noch eine Ketongruppe COH, die unter Umständen in Enolform reagiert und selbst saure Reaktion der wässerigen Lösung normal gesättigter Säure bedingen kann. Es vermag daher die Säure direkt 2 Äquivalent NH_3 zu neutralisieren. Außerdem enthält die Säure eine freie Hydroxylgruppe, so daß sich die Formel der Cetrarsäure zu

$$C_{16}H_{10}O_4\begin{cases}OH\\OC_2H_5\\COH\\COOH\end{cases}$$

gestaltet.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{17}H_{12}(OC_2H_5)O_6 \cdot COOK$ bildet weiße Nadeln, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht aber darin auf Zusatz von Kalilauge oder Pottasche. Schmeckt nur schwach bitter[1])[2]).

Natriumsalz $C_{17}H_{12}(OC_2H_5)O_6 \cdot COONa$, löst sich etwas besser in kaltem Wasser als das Kaliumsalz, leicht auf Zusatz von Soda oder von 1 Äquivalent Natronlauge[2]).

Ammoniumsalz $C_{16}H_{10}(HO)(OC_2H_5)O_4\begin{cases}COO \cdot NH_4\\CO \cdot NH_4\end{cases}$ durch Zufügen von alkoholischem Ammoniak zur alkoholischen Cetrarsäurelösung erhalten. Hellgelbe Nädelchen oder wetzsteinartige Krystalle von stark bitterem Geschmack. Löst sich leicht in Wasser, in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Aceton und Chloroform, kaum in Äther, Essigäther, Benzol oder Xylol[2]).

Bariumsalz $C_{20}H_{16}O_9Ba$ wird durch die mit Ammoniak neutralisierten Säure mit Chlorbarium erhalten. Bildet gelblich durchscheinende, kuglige Massen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz $C_{20}H_{16}O_9Ca$ gleicht dem Bariumsalz[2]).

Methylester $C_{17}H_{12}(OC_2H_5)O_6 \cdot COOCH_3$ [2]) wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz als auch durch Sättigen der methylalkoholischen Säure mit Natriummethylat, Zusatz von überschüssigem Methyljodid bei einstündigem Erhitzen erhalten. Weiße, seideglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmelzp. 155—156°, leicht löslich in Benzol, Aceton, Xylol, Essigäther und Chloroform, besonders aber in heißem Alkohol, Äther,

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 468—480, sowie noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

[2]) Simon, Archiv d. Pharmazie **240**, 521 [1902]; **244**, 459 [1906].

Eisessig, Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Bildet mit Anilin das **Cetrarsäuremethylesteranilid** $C_{16}H_{11}(OC_2H_5)_4\langle{}^{COOCH_3}_{CO \cdot NHC_6H_5}$ gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzp. 180—181°, leicht löslich in Alkohol, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazid, gelbliche rhombische, in Alkohol schwer lösliche Tafeln, mit Benzoylchlorid die **Benzoylverbindung** $C_{16}H_{10}(OC_7H_5O)(OC_2H_5)O_3\langle{}^{COOCH_3}_{CO \cdot C_7H_5O}$ dünne farblose rhombische Blättchen vom Schmelzp. 183—184° und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die des Anilids.

Das **Pyridinsalz** $C_{20}H_{17}O_9 \cdot C_5H_5NH$, bildet fast weiße Prismen vom Schmelzp. 140°, leicht löslich in warmem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aceton, Eisessig und Essigäther, schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht dagegen in kaltem Chloroform[1]).

Das **Picolinsalz** $C_{20}H_{17}O_9 \cdot C_5H_4(CH_3)NH$, bildet schwachgelbliche Nadeln, schmelzbar bei 127—134°, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, etwas weniger in Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Benzol[1]).

Cetrarsäureanilid $C_{20}H_{17}O_8 \cdot C_6H_5NH$. Cetrarsäure wird mit frisch destilliertem Anilin zusammengebracht. Goldgelbe, wetzsteinartige Krystalle, unschmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigäther. Wird durch Salzsäure in Anilin und Cetrarsäure gespalten[1]).

Cetrarsäuretoluid $C_{20}H_{17}O_8 \cdot C_7H_7NH$, gelbe Blättchen, ohne Geschmack[1]).

Cetrarsäuremethylamid $C_{20}H_{17}O_8 \cdot CH_3NH$. Zu 2 g Cetrarsäure in 10 ccm 50proz. Alkohol werden 10 Tropfen Methylaminlösung gebracht. Citrongelbe Nadeln, welche sich gegen 200° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Alkohol, Methyl- und Isoamylalkohol, sowie Aceton lösen gut, Chloroform und Eisessig weniger, Äther, Petroläther, Benzol, Xylol, Essigäther und Schwefelkohlenstoff kaum.

Benzolazoverbindung $C_{25}H_{22}O_7N_2$. 2 g Cetrarsäure in Sodalösung werden mit der wässerigen Lösung von 1 g Diazobenzolsulfat vermischt, wobei ein orangefarbener Niederschlag entsteht. Aus Eisessig dunkelrote Prismen vom Schmelzp. 217—220°, dabei sich zersetzend. Löst sich gut in Äther, Benzol, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Essigäther, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther, etwas besser beim Erwärmen[1]).

Mit Phenylhydrazin bildet die Cetrarsäure zwei Verbindungen, das **Hydrazid** $C_{32}H_{32}O_8N_4 = C_{20}H_{18}O_9 + 2\,C_6H_8N_2 - H_2O$ und das **Hydrazon** $C_{26}H_{24}O_8N_2$. Letzteres entsteht aus ersterem beim Umkrystallisieren aus Alkohol: $C_{32}H_{32}O_8N_4 - C_6H_8N_2 = C_{26}H_{24}O_8N_2$[1]).

Ersteres bildet farblose, unschmelzbare Nadeln, letzteres gelbe, prismatische Nadeln. Durch Einwirkung von Parabromphenylhydrazin auf Cetrarsäure in methylalkoholischer Lösung entsteht die dem Phenylhydrazon entsprechende Verbindung $C_{26}H_{23}BrO_8N_2$, feine gelbliche Nadeln, sehr lichtempfindlich. Auch das **Oxim** $C_{20}H_{18}O_8 : N \cdot OH$ scheint existenzfähig zu sein. Das **Semicarbazon** $C_{21}H_{21}O_9N_3 = C_{20}H_{18}O_9 + NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 - H_2O$ bildet zu kugligen Massen vereinigte sechsseitige Prismen oder wetzsteinartige Krystalle von schwach gelblichweißer Farbe. Löst sich in heißem Alkohol oder Aceton sehr schwer, noch weniger in Äther, Petroläther, Benzol, Essigäther und Methylalkohol, leichter in Eisessig, Kalilauge oder Sodalösung[1]).

Wird Cetrarsäure (40 g) mit Zinkstaub (80 g) gemischt und 15proz. Natronlauge (200 ccm) eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, während ein starker Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit geht, so scheidet dann Schwefelsäure aus der Lösung eine harzige Masse ab. Aus der Lösung nimmt nun nach der Neutralisation derselben mit Natriumbicarbonat Äther gegen 30 g Spaltungsprodukte auf, die im wesentlichen aus Orcin bestehen. Daneben findet sich noch **1,2-Dimethylphendiol** und eine in gelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzp. 119—120°. Aus dem obengenannten Harz läßt sich ferner ein Körper in schön gelbgefärbten Nadeln vom Schmelzp. 129—132° abscheiden, der nach $C_{10}H_{12}O_3$ zusammengesetzt zu sein scheint und mit Anilin ein Anilid in roten, bei 184° schmelzenden Nadeln bildet, das anscheinend nach $C_{10}H_{19}O_2 \cdot C_6H_5NH$ zusammengesetzt ist[1]).

Wird Cetrarsäure mit salzsäurehaltigem Alkohol einige Stunden auf 100° erhitzt, so bildet sich **Triäthylcetrol** $C_{57}H_{52}O_{20}$, löslich mit blauer Farbe in angesäuertem Alkohol.

Dibromäthylprotocetrarsäure $C_{20}H_{16}Br_2O_9$, durch Einwirkung von Brom auf Cetrarsäure erhalten, krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 181—185°, in allen Lösungsmitteln schwer löslich und zersetzt sich beim Umkrystallisieren daraus, wobei Kohlensäure abgespalten wird. Gibt beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure keine blaugefärbte Lösung[1]).

[1]) Simon, Archiv d. Pharmazie **240**, 521 [1902]; **244**, 459 [1906].

Diäthylprotocetrarsäure $C_{54}H_{40}(OC_2H_5)_2O_{25} = 2\,C_{18}H_{13}(OC_2H_5)O_8 + C_{18}H_{14}O_9$, entsteht, wenn 4 g Fumarprotocetrarsäure mit 1,6 g feingepulvertem Kaliumbicarbonat und 250 ccm 97 proz. Alkohol 1 Stunde lang im Rückflußkühler erhitzt werden. Bildet kleine weiße Nadeln, konzentrisch gruppiert, glanzlos, beginnen sich bei 220° zu bräunen und werden bei 250° ganz schwarz, ohne geschmolzen zu sein. Löst sich ziemlich leicht in Aceton, Alkohol oder Eisessig, etwas in Äther, nicht in Benzol, Ligroin oder Chloroform. Kaum löslich in Wasser, das damit bittern Geschmack annimmt. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurrot.

Das **Kaliumsalz** $C_{54}H_{37}(OC_2H_5)_2O_{25}K_3$, bildet kleine weiße Nadeln, die sich schwer in heißem Alkohol lösen, etwas besser in heißem Wasser. Ist nahezu geschmacklos[1]).

Diäthylcetrol $C_{51}H_{38}(OC_2H_5)_2O_{18}$, entsteht beim Erhitzen von Diäthylprotocetrarsäure oder Fumarprotocetrarsäure (1 g) mit 97 proz. Alkohol (15 ccm), der mit konz. Schwefelsäure (0,5 ccm) vermischt ist, in geschlossenem Rohre auf 100° und befindet sich dann in der Lösung, während sich **Polydiäthylcetrol** abgeschieden hat. Schmeckt bitter, ist blau gefärbt, amorph, löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig, namentlich in der Wärme, kaum in Äther und Benzol, nicht in Ligroin. Chloroform löst dagegen erheblich. Die alkoholische Lösung ist tief dunkelbraunrot gefärbt, färbt sich auf Zusatz von wenig Schwefel- oder Salzsäure intensiv dunkelblau, durch wenig Eisenchlorid tintenartig schwarz. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, die aber bald braunrot wird. Besitzt keinen Schmelzpunkt[1]).

Polydiäthylcetrol n $C_{51}H_{38}(OC_2H_5)_2O_{18}$, ein grünlichblaues Pulver bildend, ist entgegen der vorigen Verbindung in heißem Eisessig, Alkohol, Aceton oder Chloroform kaum löslich. Löst sich leicht und mit gelblichgrüner Farbe in Natronlauge, in welcher Salzsäure die Fällung von grünlichblauen, amorphen Flocken von anscheinend unveränderter Substanz erzeugt. Besitzt keinen Schmelzpunkt[1]).

Wirkung und Anwendung: Die Cetrarsäure oder Äthylprotocetrarsäure wirkt als mildes Laxans bei den verschiedenen Formen chronischer Verstopfung; sie dürfte als Heilmittel bei Anämie, Chlorose, Appetitlosigkeit und Verstopfung anzuwenden sein. Die Wirkung auf die Peristaltik beruht ausschließlich auf einer Reizwirkung auf die in den Wandungen der Därme und des Magens eingelagerten, der Peristaltik vorstehenden motorischen Apparate[3]). Übrigens wirken subcutane Einspritzungen von 0,2 g pro Kilogramm Körpergewicht bei Hunden, Katzen und Kaninchen tötlich[2]). In neuester Zeit wurde die Cetrarsäure auch als Mittel gegen die Seekrankheit empfohlen.

Glabratsäure.

$C_{13}H_{14}O_6$.

Vorkommen: In Parmelia glabra Schaer[3]) (s. auch[4])).

Darstellung: Die Flechte wird mit Aceton ausgekocht, diese Lösung durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, dann 48 Stunden stehen gelassen, wobei sich wachsartige Substanz abscheidet, und nach deren Beseitigung weiter konzentriert. Es krystallisiert nun die Glabratsäure. Nach Absaugen der Mutterlauge, wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen Benzol wird die Säure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 60 proz. Alkohol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus 60 proz. Alkohol scheidet sich die Säure in feinsten, zu winzigen Rosetten gruppierten Nadeln ab, nicht bitter, bei 175° schmelzend. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, namentlich beim Erwärmen, schwer löslich in Benzol. Kaliumcarbonat, Soda, verdünnte Kalilauge lösen ohne Färbung. In Soda gelöst, reduziert die Säure Permanganat, mit verdünnter Kalilauge gibt sie Homofluoresceinreaktion. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid veilchenblau, von Chlorkalklösung blutrot gefärbt.

[1]) Die im Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 476 [1904] angegebene Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung der acetonischen Lösung hat sich bei der Nachprüfung als irrtümlich erwiesen; es wurde vielmehr M = 414 gefunden, was dafür spricht, daß sich 2 Mol. $C_{20}H_{18}O_9$ mit 1 Mol. $C_{18}H_{14}O_9$ zu einem Komplex vereinigt haben. (Hesse.)

[2]) Ramm u. Neubert in Zopfs Flechtenstoffe 1907, S. 375—378.

[3]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 157.

[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 639 [1901].

Glomellifersäure.

$C_{19}H_{22}O_6$.

Vorkommen: In Parmelia glomellifera Nyl.[1]).

Darstellung: Die zerkleinerte Flechte wird mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit nicht zu viel Benzol ausgekocht, das beim Erkalten die Glomellifersäure ausfallen läßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol feine kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 143—144°. In kaltem Aceton, Alkohol, heißem Äther, Chloroform oder Benzol reichlich löslich, wenig löslich in kaltem Äther und in kaltem Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Verdünnte Kalilauge löst leicht und ohne Gelbfärbung; beim Erwärmen wird die Lösung rötlich und zeigt dann die Homofluorescinreaktion.

Glomellsäure.

Vorkommen: In Parmelia glomellifera Nyl.[2]).

Darstellung: Die bei der Darstellung der Glomellifersäure (s. diese) angeführte Benzollösung scheidet beim Verdunsten die Glomellsäure mit wenig Glomellifersäure ab, welch letztere durch wenig Äther beseitigt werden kann. Durch Anfeuchten der zurückbleibenden Glomellsäure mit abs. Alkohol wird dieselbe von anhängenden bräunlichen Harzresten befreit, dann dieselbe durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kleinen Mengen kochenden Benzols und schließlich aus einem Gemisch von Benzol und Äther gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol oder Chloroform krystallisiert bildet sie kurze, dicke Platten und Prismen, dem monoklinen oder triklinen System angehörig, vom Schmelzp. 123—124°. Optisch inaktiv. Löst sich schwer in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, in kaltem Benzol sehr schwer löslicher, leichter in heißem, in kaltem Chloroform mäßig leicht, in heißem leicht löslich. Kali- oder Natronlauge, sowie Soda lösen leicht, weniger Natriumcarbonat. Gibt, wenn ihre Auflösung in verdünnter Kalilauge gekocht wird, die Homofluoresceinreaktion.

Die Glomellsäure besitzt keinen bitteren Gsechmack; ihre alkoholische Lösung wird durch Alkohollösung nicht gefärbt, durch wenig Eisenchlorid violett.

Gyrophorsäure.

Isomer zu Lecanorsäure (s. nach derselben).

Hirtellsäure.

$C_{19}H_{18}O_{10}$.

Vorkommen: In Usnea hirta L., Us. florida L., Us. dasypoga Ach., Hypogymnia obscurata (Ach.) Bitter[3]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Benzol ausgekocht, um Usninsäure usw. zu entfernen, dann nach dem Trocknen mit Aceton. Letzteres wird abdestilliert und der Rückstand nach der Behandlung mit warmem Äther und heißem Benzol in kochendem Aceton aufgenommen, aus welchem sich dann die Hirtellsäure beim Erkalten abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Alkohol oder Benzol in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 210° unter Gasentwicklung, löst sich sehr schwer in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol oder Eisessig. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinrot. Natriumbicarbonat löst mit gelber Farbe, Kali- oder Natronlauge mit intensiv citrongelber, konz. Schwefelsäure mit gelber bis gelbroter Farbe. Wasser scheidet aus letzterer Lösung farblose Flocken ab. Die Auflösung der Säure in Sodalösung reduziert Permanganat sofort.

Charakteristisch für diese Säure ist das Bariumsalz, das bei mikroskopischer Beobachtung unter dem Deckglas in sehr dünnen, spindelig oder kahnförmig gestalteten Blättchen erscheint, die sich zu Paketen oder auch zu Drusen zusammenlegen.

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 50 [1903].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 250 [1902].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 352 [1903]; **336**, 79 [1904].

Imbricarsäure.

Vorkommen: In Parmelia perlata Ach.[1]), P. locarnensis[2]).

Darstellung: Die zerschnittenen Flechten werden mit Benzol ausgekocht, diese Lösung durch Destillation konzentriert und dann einige Stunden stehen gelassen, wobei sich Atranorin und grüne Schmieren abscheiden, nach deren Beseitigung die Lösung weiter verdunstet wird, aus welcher sich dann die Säure in kleinen polsterförmigen Aggregaten von Nadeln abscheidet, durch Umkrystallisieren aus schwachem Alkohol zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt 115°, nicht bitter schmeckend, in Äther, Alkohol, Benzol oder Chloroform leicht, in Petroläther schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid veilchenblau, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Löst sich in Ätzalkalien und deren Carbonaten farblos. Ihre Auflösung in verdünnter Kalilauge färbt sich nach dem Kochen auf Zusatz von Chloroform rot und fluoresciert grün

Isidsäure.

Vorkommen: In Evernia isidiophora Zopf, eine Form von Evernia furfuracea L.[3]).

Darstellung: Die feingepulverte Flechte wird erst mit kaltem Äther ausgezogen, um Atranorin und eine in Äther leicht lösliche Säure zu entfernen, dann mit Äther ausgekocht. Der Äther wird sodann abdestilliert und der Destillationsrückstand mit wenig Benzol behandelt, um einen Rest Atranorin zu entfernen, dann wiederholt aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmelzp. 169—170°, dabei Gasentwicklung zeigend, leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Eisessig, sehr schwer löslich in kaltem Benzol, besser löslich in heissem Benzol. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid veilchenblau gefärbt. Löst sich schwer in Natriumbicarbonat, leicht und mit gelber Farbe in verdünnter Kalilauge, welche Lösung nach dem Kochen auf Zusatz von Chloroform keine grüne Fluorescenz zeigt.

Kullensissäure.

$C_{19}H_{16}O_{10}$.

Vorkommen: In Ramalina kullensis Zopf[4]).

Darstellung: Zur Beseitigung von d-Usninsäure, Chlorophyll und harzigen Stoffen wird die Flechte wiederholt mit Benzol ausgezogen und darauf zweimal mit kochendem Aceton. Aus letzteren beiden Auszügen zusammen wird das Aceton bis auf einen kleinen Teil abdestilliert, wobei sich zunächst Wachs abscheidet, nach dessen Beseitigung die Kullensissäure krystallisiert, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Aceton zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln, die sich von 230° an färben und gegen 260° verkohlen, ohne zu schmelzen. Löst sich in kochendem Äther und Aceton schwer, kaum in Benzol, nicht in Wasser und schmeckt stark bitter. Alkalien und deren Carbonate lösen leicht und mit gelber, bald dunkel werdender Farbe, schwer in Natriumbicarbonat. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid weinrot gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst rot, Wasser scheidet daraus rote Flocken ab. Wird die Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol erhitzt, so färbt sich die Lösung erst rot, dann violettblau und schließlich spangrün.

Dürfte identisch mit Ramalinsäure (s. diese) sein.

Lecanorolsäure.

Mol.-Gewicht 498,24.

Zusammensetzung 65,02% C, 6,07% H.

$C_{27}H_{30}O_9$.

Synonym: Lecanorol.

Vorkommen: In Lecanora atra Hudson[5]), L. grumosa Pers.[6]), L. sulphurea Hoffm.[5])[6]),

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 58 [1902].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 130 [1901].
[3]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 203.
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 17 [1907].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 257 [1897].
[6]) Paternò u. Crosa, Rendiconti della Accad. R. dei Lincei [5] **3**, 219 [1894].

Darstellung: Der ätherische Auszug wird auf ein geringes Volumen abdestilliert und so 24 Stunden lang stehen gelassen. Dabei scheidet sich Atranorin ab, das beseitigt wird. Die nunmehrige Ätherlösung wird mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, welche auf Zusatz von Salzsäure die Lecanorolsäure abscheidet, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol, schließlich aus Benzolpetroläther gereinigt werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol krystallisiert breite, silbrig glänzende, sich fettig anzufühlende Blättchen, bekommen an der Luft Sprünge und schmelzen bei 120—121°. Anscheinend monoklin, $\infty P \infty \cdot oP., -P.$ Schmeckt bitter, ist optisch inaktiv. Kalter 60 proz. Alkohol löst schwer, heißer leicht, Äther, Benzol und Eisessig lösen leicht, namentlich beim Erwärmen, Petroläther dagegen schwer. Ihre alkoholische Lösung reduziert Silberlösung, wird durch wenig Eisenchlorid violett gefärbt. Alkalien und konz. Schwefelsäure lösen ohne Gelbfärbung. Die Auflösung der Säure in Sodalösung reduziert sofort Permanganat, die in verdünnter Kalilauge wird beim Kochen gelblich und gibt keine Homofluoresceinreaktion.

Derivate: Das **Silbersalz** ist $C_{27}H_{29}O_9Ag$. Beim Schmelzen der Säure mit Kaliumhydroxyd bildet sich **Capronsäure,** bei längerer Einwirkung von Salzsäure auf die Lecanorolsäure verwandelt sich diese in eine in Alkalien unlösliche Substanz von gleicher Zusammensetzung und der Formel $C_{27}H_{28}O_8 \cdot H_2O$.

Von anderer Seite[1]) wurde für die Lecanorolsäure die Formel $C_{27}H_{34}O_8$ aufgestellt und wurde für dieselbe nach der Siedemethode $M = 485$ (ber. 486,27) ermittelt. Vermutlich handelt es sich dabei um eine andere Säure.

Lecanorsäure.

Mol.-Gewicht 318,11.

Zusammensetzung: 60,35% C, 4,43% H.

$$C_{16}H_{14}O_7.$$

Synonym: Lecanorin[2]), α-Orseillsäure[3]), β-Orseillsäure[3]), Sordidasäure[4]), Parmelialsäure[5]), Diploschistessäure[6]).

Vorkommen: In Roccella tinctoria L.[2])[7]), R. canariensis Darbish[8]), R. portentosa Montg.[8]), R. sinensis Nyl.[8]), Pachnolepia decussata Flotow[9]), Leprantha impolita Ehrh.[10]), Pertusaria lactea Nyl.[11]), Urceolaria scruposa L. var. vulgaris[12]), — var. arenaria Schaer.[13]), — var. bryophila Ehrh.[14]), var. cretacea Massol.[15]), Psora ostreata Hoffm.[16]), Ochrolechia (Lecanora) tartarea L.[2]), Ochr. (Lecanora) parella L.[17]), Evernia prunastri L. vom Vogelsberg[18]), Parmelia tiliacea[19]), — f. scortea Ach.[20]), P. Borreri Turn.[21]), P.

[1]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 286.
[2]) Schunck, Annalen d. Chemie **41**, 157 [1842].
[3]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 61 [1848].
[4]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 364 [1897].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 297 [1900].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 98 [1906]; Flechtenstoffe, S. 134.
[7]) Hesse, Annalen d. Chemie **139**, 24 [1866]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 264 [1898].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 270, 271 [1898].
[9]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 122 [1901].
[10]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 47 [1904].
[11]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 41 [1902]. — Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 157 [1906]
[12]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 498 [1898]; **70**, 496 [1904]; **76**, 45 [1907] und noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.
[13]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 472 [1900].
[14]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 550 [1901], sowie noch nicht veröffentlichte Untersuchung.
[15]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 500 [1898]. — Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 282 [1897].
[16]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 304 [1899].
[17]) Schunck, Annalen d. Chemie **54**, 294 [1845].
[18]) Rochleder u. Heldt, Annalen d. Chemie **48**, 2 [1843].
[19]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 451 [1900].
[20]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 279 [1900]; **306**, 319 [1899]. — Hesse, noch nicht veröffentlichte Untersuchung.
[21]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 392 [1900]. — Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 482 [1904].

marginata Stein[1]), P. tinctorum Despr.[2]), P. glabra Nyl.[3]), P. verruculifera Nyl.[4]), P. fuliginosa Fr.[5]), — var. ferruginascens Zopf[6]), P. subaurifera Nyl.[1]), P. sorediata Ach.[7]), Haematomma coccineum Dicks., von nicht näher bekannter Varietät[8]).

Neuere Untersuchungen von Evernia prunastri[9]), Ochrolechia tartarea[1]) und Ochr. parella haben[1])[10]) für dieselben keinen Gehalt von Lecanorsäure ergeben.

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert, dieser mit einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat gewaschen und hieraus die Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden. Aus Parmelia tiliacea, P. tinctorum und anderen wird so die Lecanorsäure frei von anderen Flechtenstoffen erhalten, aus Roccella tinctoria und aus der Orseille d'Auvergne z. B. dagegen mit Parellsäure, aus Urceolaria scruposa mit Patellarsäure gemengt, von welchen die Lecanorsäure aber leicht durch Behandlung des Gemenges mit Barytwasser oder verdünnter Kalkmilch getrennt werden kann, wobei die Lecanorsäure in Lösung geht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in weißen geschmacklosen Nadeln, welche wasserfrei bei 166—167° unter Zersetzung schmelzen. Bedarf bei 15,5° für 1 T. 15 T. kochenden und 150 T. kalten 80proz. Alkohol, sowie 80 T. Äther zur Lösung. Löst sich leicht in Aceton, sowie in heißem Eisessig, wird aber von letzterem bei längerem Erhitzen zersetzt. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Chlorkalk blutrot, von Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Derivate: Das **Kaliumsalz** $C_{16}H_{13}O_7K + H_2O$ wird beim Schütteln der ätherischen Säurelösung mit Kaliumbicarbonatlösung in kleinen weißen Nadeln erhalten. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, reagiert neutral.

Natriumsalz $C_{16}H_{13}O_7Na + 4\,H_2O$, aus verdünntem heißem Alkohol kleine, weiße Nadeln, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Bariumsalz $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ba + 5\,H_2O$, farblose Nädelchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

Calciumsalz $(C_{16}H_{13}O_7)_2Ca + 4\,H_2O$, weiße, krystallinische Masse, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Kupfersalz $(C_{16}H_{13}O_7)_2Cu + 2\,H_2O$, schön grüner, flockiger, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Bleisalz $(C_{16}H_{13}O_7)_2Pb + PbH_2O_2$, durch Vermischen des Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung erhalten, ist eine weiße unansehnliche Masse.

Silbersalz, ein weißer, etwas gelatinöser Niederschlag, schwärzt sich beim Trocknen an der Luft.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure und entsteht Orsellinsäure, Orcin und Kohlensäure: $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_7H_7O_2COOH$. Bei Anwendung von Ätzalkalien oder alkalischen Erden erfolgt diese Zersetzung rascher. Beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol entsteht Kohlensäure, Orcin und der betreffende Orsellinsäureester, z. B. $C_{16}H_{14}O_7 + CH_4O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_7H_7O_2 \cdot COOCH_3$, beim längeren Erhitzen mit Eisessig Orsellinsäure: $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_8H_8O_4$. Salpetersäure gibt beim Kochen mit Lecanorsäure Oxalsäure.

Dibromlecanorsäure $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. Ätherische Bromlösung wird zur ätherischen Säurelösung gebracht, bis das Brom schwierig absorbiert wird. Kleine, weiße Prismen vom Schmelzp. 170°, schwerer löslich in Alkohol und Äther als die Lecanorsäure. Ihre alkoholische Lösung wird bei wenig Chlorkalklösung blutrot, durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt[11]).

Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}Br_4O_7$. Zur ätherischen Säurelösung wird das Brom tropfenweise gebracht, bis es nicht mehr absorbiert wird. Blaßgelbe Prismen, gegen 157°

---

[1]) Zopf, Flechtenstoffe, S. 134.
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 456 [1900]; **68**, 45 [1903]; **73**, 146 [1906].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 539 [1901].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 318 [1899].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 473 [1898]; **62**, 452 [1900].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 317 [1899].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 453 [1900].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 51 [1906].
[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 249 [1898]. — Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 301 [1897].
[10]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 152 [1906].
[11]) Hesse, Annalen d. Chemie **139**, 28 [1866].

schmelzend, leicht in Alkohol und Äther löslich. Verhält sich zu Chlorkalk und Eisenchlorid wie die Lecanorsäure[1]).

Triacetyllecanorsäure $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_3O_7$, durch Acetylierung der mit Natriumacetat vermischten Lecanorsäure zu erhalten, scheidet sich aus Aceton in kleinen weißen Prismen vom Schmelzp. 190—191° ab. Ihre alkoholische Lösung wird weder von Chlorkalklösung noch von Eisenchlorid gefärbt[2]).

Gehalt. Die Parmelia tinctorum ist von allen bis jetzt untersuchten Flechten am reichsten an Lecanorsäure (bis 23½%). Für P. fuliginosa wurden 7½%, P. Borreri 5½% ermittelt. Der Sitz der Lecanorsäure ist bei diesen Flechten im Mark.

Gyrophorsäure.

Isomer zu Lecanorsäure.

Vorkommen: In Umbilicaria pustulata L.[3])[4])[5]), Gyrophora proboscidea L.[4]), G. hirsuta Ach.[4]), G. vellea L.[6]), G. deusta L.[4]), G. spodochroa var. depressa Ach.[6]), G. polyphylla L.[7])[8]), G. polyrrhiza L.[9]), Parmelia locarnensis Zopf[7]), P. revoluta Flörke[10]), Callopisma teicholytum Ach.[11]), Ochrolechia tartarea L.[3]), O. androgyna Hoffm.[3]), Pertusaria rupestris DC. var. areolata Fr.[12]), Pert. ocellata Wallr. discoidea Kbr. var. variolosa Fw.[2]), Lecidea grisella Flörke[11]), Biatora granulosa Ehrh.[13]).

Darstellung: Die Umbilicarie wird mit verdünnter Kalkmilch extrahiert und die Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Besser, die Flechten werden mit Äther extrahiert, wobei die Gyrophorsäure in die Fraktion B übergeht, welche durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet weiße, mikroskopisch kleine, wasserfreie Nädelchen vom Schmelzp. 202—203°, die beim langsamen Auskrystallisieren aus Äther zu kleinen Rosetten vereinigt sind. Alkohol, Holzgeist, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig lösen bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, beim Erwärmen besser, gut kochendes Aceton. Alkalien lösen mit gelber Farbe, deren einfache Carbonate in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid violett, von Chlorkalk blutrot gefärbt.

Derivate: Das Bariumsalz ist ein farbloser gelatinöser Niederschlag.

Durch Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol wird die Gyrophorsäure in Orsellinsäure und den betreffenden Orsellinsäureester gespalten, z. B. $C_{16}H_{14}O_7 + CH_4O = C_7H_7O_2 \cdot COOH + C_7H_7O_2 \cdot COOCH_3$, durch selbständiges Kochen mit Eisessig und Orsellinsäure zersetzt: $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2\,C_7H_3O_2 \cdot COOH$.

Die Isomerie der Lecanorsäure und Gyrophorsäure ergibt sich aus den folgenden Schemen:

```
         CO2H                      CO2H
     OH/    \CH3               OH/    \CH3
       |    |                    |    |
        \  /                      \  /
         O                         O
         |                         |
         CO                        CO
     OH/    \CH3              CH3/    \OH
       |    |                    |    |
        \  /                      \  /
         OH                        OH
    Lecanorsäure              Gyrophorsäure
```

Die Spaltung beider Säuren durch Eisessig ergibt als einziges Produkt die

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **139**, 28 [1866].
[2]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
[3]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **70**, 218, 225 [1849].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 332, 336, 337, 339 [1898].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 476 [1898]; **62**, 463 [1900].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 323, 326 [1900].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 114, 129 [1901].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 545 [1901].
[9]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 288, 302 [1905].
[10]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 61 [1905].
[11]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 486 [1898]; **62**, 467, 473 [1900].
[12]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 59 [1903].
[13]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 89 [1906].

Orsellinsäure.

$C_8H_8O_4$.

```
              C·COOH
  OH·C⁄  ╲C·CH3
              |
  CH╲  ⁄CH
        C·OH
```

Synonym: 4,6-Dioxy-o-toluolsäure[1]).

Darstellung: Durch vorsichtiges Erhitzen von Lecanorsäure, Gyrophorsäure, Erythrin oder Erythrinsäure mit wenig Natronlauge[2]) oder Barytwasser[3]), durch Kochen von Gyrophorsäure mit Alkohol[4]) oder von Lecanorsäure mit Eisessig zu erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol in Rhomboedern und langen Nadeln mit 2 bzw. 1 Mol. H_2O, schmilzt wasserfrei 176° unter Kohlensäureentwicklung. Ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und besitzt in letzterem die Leitfähigkeit $k = 0{,}01271$. Alkohol löst leicht, ebenso Äther (bei 20° in 4,5 T.), ziemlich leicht Eisessig, schwer Benzol. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett, Chlorkalk blutrot. Beim Kochen mit Wasser spaltet sie sich in Kohlensäure und Orcin, ebenso beim Kochen mit Alkohol. Dieselbe wird nicht direkt durch Alkohol verestert.

Derivate: Das **Bariumsalz** $(C_8H_7O_4)_2Ba + x\ H_2O$, kleine Prismen, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

Methylester $C_7H_7O_2 \cdot COOCH_3$, durch Kochen der Lecanorsäure[5]) oder Erythrin[6]) mit Methylalkohol zu erhalten. Zarte Nadeln vom Schmelzp. 198°, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser.

Äthylester $C_7H_7O_2 \cdot COOC_2H_5$, in entsprechender Weise aus Lecanorsäure[7]), sowie aus Gyrophorsäure[4]), aus Erythrin[5]) zu erhalten, krystallisiert in weißen Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 132°. Äther, Alkohol und Eisessig lösen leicht, Benzol oder Chloroform schwer. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett, mit Chorkalklösung purpurrot. Mit 2 Mol. Diazooniumchlorid bildet der Ester den **Benzoldisazoorsellinsäureäthylester** $C_{22}H_{20}O_4N_4 = (C_6H_5N_2)_2 : C_7H_5O_2 \cdot COOC_2H_5$, welche aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in hochroten Nadeln krystallisiert[8]), mit 1 Mol. Diazoniumchlorid, dagegen der **Benzolazoorsellinsäureäthylester** $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5N_2 \cdot C_7H_6O_2 \cdot COOC_2H_5$, orangegelbe bei 142° schmelzende Nadeln, welche durch Zinnchlorür und Salzsäure zu **Amidoorsellinsäureäthylester** reduziert wird, dessen Chlorhydrat $C_{10}H_{13}O_4N \cdot HCl$ farblose Nadeln vom Schmelzp. 236° bildet. Dieser Ester gibt mit Benzoylchlorid die **Tribenzoylverbindung** $C_{31}H_{25}O_7N$, feine Nadeln vom Schmelzp. 225°.

Die **Benzolazo-orsellinsäure** $C_6H_5N_2 \cdot C_7H_6O_2 \cdot COOH$ selbst bildet sich, wenn eine 5prozentige, gut gekühlte Diazoniumchloridlösung aus 0,39 g Anilin zu einer eiskalten Lösung von 1,7 g Orsellinsäure und 1,6 g calcinierter Soda in 86 g Wasser tropfenweise fließen gelassen wird. Hierbei scheidet die in Rede stehende Säure ab, welche nach dem zweimaligen Umkrystallisieren aus Benzol sich bei 191° zersetzt. Äther, Eisessig und Essigäther lösen in der Kälte wenig, beim Erwärmen leichter, Alkohol ziemlich leicht[8]).

Isoamylester $C_7H_5Br_2O_2 \cdot COOC_5H_{11}$, in analoger Art wie der vorige Ester zu erhalten, bildet weiße Prismen vom Schmelzp. 73,8°. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Äther oder Ammoniak. Alkoholische Bleizuckerlösung gibt damit die Verbindung $C_{13}H_{14}Br_2O_4Pb + H_2O$ [9]).

Dichlororsellinsäure $C_8H_6Cl_2O_4$. Der Äthylester derselben, $C_7H_5Cl_2O_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Orsellinsäureäthylester suspendiert

[1]) Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1409 [1904].
[2]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 61 [1848].
[3]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 311 [1861]; **139**, 35 [1866].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 335 [1898].
[5]) Schunck, Annalen d. Chemie **54**, 268 [1845].
[6]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 75 [1848].
[7]) Heeren, Berzelius' Jahresber. **11**, 279. — Kane, Annalen d. Chemie **39**, 31 [1841]. — Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 64 [1848]. — Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 313 [1861]. — Schunck, Annalen d. Chemie **54**, 265 [1845].
[8]) Henrich u. Dorschky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1416 [1904].
[9]) Hesse, Annalen d. Chemie **139**, 40 [1866].

ist. Seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 162°, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und Natronlauge. Unterchlorigsaures Natrium färbt die alkoholische Lösung blutrot.

Dibromorsellinsäure $C_8H_6Br_2O_4$, durch Einwirkung von Brom auf ätherische Orsellinsäurelösung erhalten, bildet kleine, weiße Prismen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelblau, von Chlorkalk blutrot gefärbt. Zersetzt sich vor dem Schmelzen[1]).

Der **Methylester** $C_7H_5Br_2O_2 \cdot COOCH_3$, durch Zusatz von Brom zu dem Orsellinsäuremethylester in Holzgeist zu erhalten, bildet platte Nadeln[2]).

Äthylester $C_7H_5Br_2O_2 \cdot COOC_2H_5$, aus dem Orsellinsäureester durch Brom zu erhalten. Krystallisiert in bei 144° schmelzenden Prismen. Löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, löslich in Äther oder heißer Essigsäure. Seine alkoholische Lösung reagiert sauer, färbt sich mit unterchlorigsaurem Natrium blutrot und gibt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen weißen amorphen Niederschlag: $C_7H_3Br_2O_2 \cdot COOC_2H_5 \cdot Pb$[1]).

Dijodorsellinsäure $C_8H_6J_2O_4$ ist für sich nicht bekannt. Ihr **Methylester** $C_7H_5J_2O_2 \cdot COOCH_3$ entsteht aber, wenn der Orsellinsäuremethylester in wässeriger Lösung mit einer verdünnten Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält, versetzt wird. Nadeln, löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen[3]).

Phosphororsellinsäure $C_{40}H_{36}O_{24}P_4$ bildet sich beim Erwärmen von Orsellinsäure mit $POCl_2$. Indigblaue amorphe Masse, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol, gibt mit Essigsäureanhydrid die **Triacetylverbindung** $C_{40}H_{33}(C_2H_3O)_3O_{24}P_4$, mit Anilin im wesentlichen das **Anilid** $C_{40}H_{34}O_{22}P_4 : (NH \cdot C_6H_3)_2$. Letzteres bildet auf Zusatz von Salzsäure einen violetten Niederschlag[4]).

Lecidsäure.

Mol.-Gewicht 414,24.

Zusammensetzung: 69,52% C, 7,30% H.

$$C_{24}H_{30}O_6 = C_{23}H_{27}O_5 \cdot OCH_3 .$$

Vorkommen: In Lecidea cineroatra Ach.[5]).

Darstellung: Bei der Extraktion der Flechte mit Äther geht die Lecidsäure, sowie Lecidol in die Fraktion B über und läßt sich vom Lecidol durch Umlösen aus Alkohol trennen. Wird zur alkoholischen, heißen Lösung bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser gesetzt, so scheidet sich die Lecidsäure ab, das Lecidol bleibt dagegen gelöst. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem, heißen Alkohol wird die Säure rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, haarfeine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 147°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Färbung, die an die des Rauchtopases erinnert, mit Chlorkalklösung keine Färbung. Kalilauge läßt die Säure zum Teil ungelöst, löst sie aber auf Zusatz von Wasser. In Kaliumbicarbonatlösung quellen die Nadeln zu gelatinösen Massen auf. Jodwasserstoffsäure läßt Jodmethyl entstehen; die methylierte Substanz bildet ein bräunliches, sauer reagierendes Öl.

Leprariasäure.

Mol.-Gewicht 390,14.

Zusammensetzung: 58,44% C, 4,65% H.

$$C_{19}H_{18}O_9 = C_{16}H_{14}O_5 \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

Synonym; Leprarin.

Vorkommen: In Lepraria latebrarum Ach.[6])[7]).

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 315, 316 [1861].
[2]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **125**, 356 [1863].
[3]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **149**, 295 [1869].
[4]) Schiff, Gazzetta chimica ital. **14**, 462 [1884].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 508 [1898].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 290 [1897]; **297**, 310 [1897]; **313**, 318 [1900].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 69 [1903].

Darstellung: Bei der Ätherextraktion der Flechte geht die Leprariasäure hauptsächlich in die Fraktion A, zum kleinsten Teil in die Fraktion B über. Die erstere Fraktion gibt schon beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig oder Benzol die reine Säure. Oder die Flechte wird mit Chloroform extrahiert, dieses bis auf ein geringes Volumen abdestilliert, wobei die Leprariasäure in Lösung bleibt, während Roccellsäure bzw. Oxyroccellsäure sich abscheiden. Die dann beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Säure wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, bei 155° schmelzende Blättchen, die, wenn aus Chloroform krystallisiert, 1 Mol. Chloroform[1]) enthalten, das zum Teil beim Liegen an der Luft, leicht beim Erwärmen entweicht. Schmeckt bitter. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, in kaltem Alkohol und Benzol, leichter löslich in kaltem Eisessig und Chloroform, sehr leicht löslich in letzterem Solvenzien beim Erwärmen. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid rot bis rotbraun gefärbt. Jodhaltige Jodwasserstoffsäure färbt die Säure blau und bildet beim Kochen Jodmethyl und Norleprariasäure. Kali- und Natronlauge lösen nicht; dieselben geben mit der Säure gelbe Verbindungen, welche im Überschuß des Alkalis fast unlöslich sind, indes dasselbe gelb färben.

Derivate: Beim Kochen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol entstehen deren Ester und zwar mit Methylalkohol der **Methylester** (Leprarinin), breite Tafeln, bei 135° schmelzend, bitter schmeckend, schwer löslich in Äther, kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leicht in heißem Alkohol, nicht in Ätzalkalien. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinrot gefärbt. Der **Äthylester** (Lepraridin) krystallisiert aus Alkohol in breiten, bei 121 bis 122° schmelzenden Blättchen, schmeckt bitter, löst sich schwer in Benzol und Äther, reichlich in heißem Alkohol und Chloroform, nicht in Ätzalkalien, diese aber gelb färbend. Der **Isopropylester** (Lepralin) schmilzt bei etwa 100°, leicht löslich in heißem Alkohol und Äther. Die **Norleprariasäure,** bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Leprariasäure erhalten, wird der Reaktionsmasse durch Äther entzogen. Krystallisiert aus Äther oder Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzp. 215°, zeigt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung, löst sich farblos in Natronlauge und Ammoniak, leicht in Äther und heißem Chloroform, weniger in heißem Benzol, schwer in letzteren drei Solvenzien bei gewöhnlicher Temperatur.

Lobarsäure.

$C_{17}H_{16}O_5$.

Vorkommen: In Parmelia saxatilis L. var. omphalodes = Lobaria adusta Hoffm. 1872 an der Luisenburg (Fichtelgebirge) gesammelt[2]). 1902 war indes an den Felswänden der Luisenburg oder in deren Nähe diese Flechte nicht aufzufinden[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, der Äther zum größten Teil abdestilliert, der Rest desselben an der Luft verdunsten gelassen und der Rückstand in siedendem Alkohol, dem etwas Benzol zugemischt ist, gelöst. Beim Verdunsten scheidet sich der angeblich einzige krystallisierbare Bestandteil dieser Flechte, die Lobarsäure, in warzenförmigen Konglomeraten ab. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Umkrystallisierens wird die Säure rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus Alkohol in Konglomeraten ab, welche durchaus aus Blättchen bestehen. In dieser Form löst sich die Säure in der Kälte schwer in Äther und Alkohol, leicht aber darin beim Erwärmen. In Wasser unlöslich wird sie daher aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und zwar in weißen Flocken. Ammoniak wird von der Säure nicht aufgenommen, gleichwohl löst sie sich in wässerigem Ammoniak sowie in verdünnter Kalilauge leicht und mit gelblicher Farbe, welche an der Luft rosenrot wird. Kalk- wie Barytwasser lassen die Säure unverändert, nur wird die Säure beim Kochen mit Barytwasser flockig. Wird die Lösung der Säure in Alkohol mit Barytwasser vermischt, so entsteht eine klare Lösung, ingleichen bildet sich eine klare Lösung, wenn die Auflösung der Säure in Alkohol mit Bariumacetat oder Chlorcalcium und darauf mit Ammoniak vermischt wird. Mit Chlorkalk tritt keine Färbung ein.

---

1) Koßner, Archiv d. Pharmazie **239**, 44 [1901].
2) W. Knop, Chem. Centralbl. **1872**, 173.
3) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 42 [1903].

Menegazziasäure.

Vorkommen: In Menegazzia (Hypogymnia) pertusa Schrank[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser abdestilliert, wobei ein durch bräunliche Schmiere verunreinigter Krystallrückstand von weißlicher Farbe resultiert, aus welchem Benzol Atranorin und färbende Substanzen wegnimmt. Der nunmehrige Rückstand, in wenig Alkohol gelöst, scheidet erst eine bitter schmeckende Substanz, dann nach weiterem Einengen die Menegazziasäure ab, welche durch Umlösen aus Alkohol gereinigt werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch sehr langsames Auskrystallisieren aus Alkohol werden schön ausgebildete, bis zu 2 mm große Prismen erhalten, meist vierseitig und an beiden Enden senkrecht zur Längsachse abgestumpft, glasglänzend, schmelzbar bei etwa 190°. In Äther, kaltem Alkohol und heißem Chloroform schwer löslich, sehr schwer löslich in Benzol, gut löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid violett, von Chlorkalklösung hellgelb, von Barytwasser und Bariumsuperoxyd tief gelb gefärbt.

Nach einer anderen Untersuchung enthält diese Flechte (neben Atranorin und Caprarsäure) hauptsächlich Evernursäure[2]).

Nemoxynsäure.

Vorkommen: In Cladonia fimbriata L. var. cornuto-radiata Colm. f. nemoxyna (Ach.), Wainio[3]).

Darstellung: Die konz. Ätherextraktlösung wird mit Natriumbicarbonat behandelt und daraus die Säure durch Salzsäure gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther mikroskopische Nädelchen vom Schmelzp. 138—139°, in der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Aceton, wenig löslich in warmem, weniger in kaltem Benzol, leicht löslich und ohne Gelbfärbung in Natronlauge und Sodalösung, wenig löslich in Natriumbicarbonat. Konz. Schwefelsäure löst ohne Färbung. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett, von Chlorkalk nicht rot gefärbt.

Ocellatsäure.

Mol.-Gewicht 462,14.

Zusammensetzung: 54,53% C, 3,92% H.

$$C_{21}H_{18}O_{12} = C_{20}H_{15}O_{11} \cdot OCH_3 .$$

Vorkommen: In Pertusaria corallina L. (Arnold) (= P. ocellata β)[4]).

Darstellung: Die Ätherfraktion B besteht nur aus Ocellatsäure, welche durch Umlösen aus heißem Eisessig zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig scheidet sich die Säure in kleinen, weißen Krystallaggregaten ab, die bei 208° unter heftigem Schäumen schmelzen. Löst sich ziemlich schwer in heißem Eisessig oder Alkohol, kaum in kaltem Äther, Alkohol oder Eisessig. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt entbindet die Säure Jodmethyl. In Kalilauge, Kaliumbicarbonat und Soda löst sich die Säure leicht, jedoch scheidet sie aus der kalischen Lösung sehr bald ocellatsaures Kalium in farblosen Nadeln ab.

[1]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 294.
[2]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
[3]) Zopf, Chem. Centralbl. **1908**, I, 2183.
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 551 [1901].

Olivaceasäure.

Mol.-Gewicht 322,18.

Zusammensetzung: 63,31% C, 6,88% H.

$$C_{17}H_{22}O_6 = C_{15}H_{18}O_3 \langle {OCH_3 \atop COOH}$$

Vorkommen: In Parmelia olivacea L., (Ach.), auf Keupersandstein gewachsen[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, welche die Olivaceasäure aufnimmt und die daraus mittels Salzsäure und Äther zu gewinnen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, kuglige, aus Blättchen bestehende Aggregate, sehr leicht löslich in Äther, Aceton oder Alkohol, etwas weniger in Benzol, nicht in Ligroin oder Wasser, schmilzt bei 138°, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid purpurviolette, mit Chlorkalklösung blutrote Färbung.

Derivate: Das **Kaliumsalz** scheidet sich aus Alkohol in kleinen, weißen Warzen ab, das **Bariumsalz** ist leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Jodmethyl, Orcin und eine Säure, welche auf der Jodwasserstoffsäure in Öltröpfchen schwimmt, die bald erstarren. Diese Säure löst sich leicht in Soda, wird daraus durch Schwefelsäure in weißen Flocken gefällt und gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung eine Färbung.

Olivetorsäure.

Mol.-Gewicht 390,21.

Zusammensetzung: 64,58% C, 6,71% H.

$$C_{21}H_{26}O_7.$$

Vorkommen: In Parmelia olivetorum Nyl.[2])[3]) und Evernia furfuracea (olivetorina Zopf) L.[4])[5])[6]).

Darstellung: Die Parmelie wird mit Äther ausgezogen und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, welche die Olivetorsäure aufnimmt. Oder die Evernie wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, das hierbei sich abscheidende Atranorin beseitigt und die Mutterlauge davon zur Krystallisation eindunsten gelassen. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Benzol behandelt, wobei die Olivetorsäure ungelöst bleibt, welche dann durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol, verdünntem heißen Aceton oder heißer 50proz. Essigsäure zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünntem Aceton oder verdünnter Essigsäure krystallisiert die Säure in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 146 bis 147°, löst sich leicht in Äther, Alkohol und Aceton, leicht auch in 60proz. heißen Alkohol und mäßig verdünnter Essigsäure, leicht in kaltem Eisessig, schwer in kaltem Chloroform oder Benzol, beim Kochen besser. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalk blutrot. Entgegen anderen Angaben[2])[4])[5]), wonach sich die Olivetorsäure mit Barytwasser oder Bariumsuperoxyd erst citrongelb, dann spangrün färbt, bleibt damit die Säure zunächst unverändert, wird aber dann gelblich und nimmt allmählich, binnen wenigen Minuten, an den Rändern der Krystallpartien hie und da eine spangrüne Färbung an, welche aber bald wieder verschwindet. Häufig bleibt diese grüne Färbung ganz aus. Entgegen anderer Angabe[5]), nach welcher die Olivetorsäure stark bitter schmecken soll, ist diese Säure zunächst geschmacklos, allmählich macht sich aber beim Kauen ein schwach bitterer Geschmack bemerkbar. Verdünnte Kali- oder Natronlauge lösen mit gelblicher, bald dunkler werdender Farbe. Sodalösung löst leicht, dagegen lösen Kalium- und Natriumbicarbonat sehr träge.

Derivate: Das **Kaliumsalz**, durch Neutralisation der in Aceton gelösten Säure mit Kalilauge erhalten, krystallisiert in weißen Nadeln.

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 50 [1903].
2) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 277 [1897].
3) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 48 [1903].
4) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 303 [1897]; **313**, 342 [1900]; Beihefte z. Botan. Centralbl. **1903**, 110; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **23**, 497 [1905].
5) Rave, Diss. Borna-Leipzig 1908, S. 11.
6) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Das **Bariumsalz** $(C_{21}H_{25}O_7)_2Ba$ (bei 100°), durch Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium erhalten, bildet eine weiße, kleisterartige Masse, welche sich durch Wasser gut auswaschen läßt und luftbeständig ist.

Das **Calciumsalz** $(C_{21}H_{25}O_7)_2Ca$ (bei 100°), gleicht dem Bariumsalz und ist ebenfalls luftbeständig.

Wird die Säure mit der vierfachen Menge Bariumhydroxyd in Wasser gelöst, so spaltet sie sich in Kohlensäure und **Olivetorol** $C_{21}H_{26}O_7 = CO_2 + C_{20}H_{26}O_5$. Das Olivetorol wird aus der Lösung durch Salzsäure ölig gefällt; dasselbe in Äther aufgenommen hinterbleibt beim Verdunsten als ein bräunlicher firnisartiger Rückstand, der sich in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot färbt. Löst sich in verdünnter Kalilauge, nicht in Sodalösung. Anscheinend ist das Olivetorol nicht krystallisierbar. Wird dagegen die Olivetorsäure im geschlossenen Rohr mit Wasser 3/4 Stunde auf 150° erhitzt, so bilden sich Kohlensäure und (ca. 10%) **Olivetrolsäure**[1]) vermutlich nach der Gleichung: $C_{21}H_{26}O_7 + H_2O = 2\,CO_2 + C_{19}H_{28}O_4$.

Die Olivetrolsäure rötet in alkoholischer Lösung Lackmuspapier sehr schwach, krystallisiert aus Benzol in kleinen sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 92—93°, löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol, Aceton und in heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, sowie in Petroläther, Benzin oder Schwefelkohlenstoff. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, Chlorkalk färbt aber die Säure rot. Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser, Bariumsuperoxydlösung lösen leicht und ohne Färbung, Sodalösung und Natriumbicarbonat schwer. Konz. Schwefelsäure löst gelblich, Wasser scheidet die Substanz unverändert wieder ab. Salpetersäure löst nicht; beim Erwärmen tritt violettrote Färbung auf, worauf später Grünfärbung folgt.

Durch Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° bildet sich aus Olivetorsäure neben Kohlensäure **Olivetorinsäure**[2]), welche in rechteckigen Täfelchen krystallisiert und bei 88° schmilzt. Die alkoholische Lösung dieser Säure färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot. Bariumsuperhydroxyd färbt die Säure gelb, dann spangrün.

Pannarsäure.

Mol.-Gewicht 180,06.
Zusammensetzung: 59,97% C, 4,47% H.

$$C_9H_8O_4.$$

Vorkommen: In Pannaria lanuginosa Ach.[3]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion dieser Flechte wird eine Fraktion A und durch Waschen der Ätherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung eine Fraktion B erhalten. Erstere besteht fast ganz aus Pannarsäure, letztere enthält dagegen neben dieser Säure bedeutende Mengen von Oxyroccellsäure und Roccellsäure. Beide Fraktionen werden vereinigt und mit Barytwasser bis zur beginnenden spangrünen Färbung der Masse versetzt, dann die Lösung filtriert, mit noch etwas Barytwasser versetzt und bei Luftabschluß erwärmt, wobei sich eine schmierige Masse in geringer Menge abscheidet. Die Lösung, von dieser Abscheidung getrennt, wird dann mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte Pannarsäure aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße, sechsseitige Nadeln, welche 2 bzw. 1 1/2 Mol. H_2O enthalten und wasserfrei bei 224° schmelzen, leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in Benzol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Äther. Kalilauge, verdünntes Ammoniak und Barytwasser lösen mit gelblicher bis rötlicher Farbe, konz. Ammoniak löst mit orangeroter bis rotbrauner Farbe. Konz. Schwefelsäure löst beim Erwärmen mit anfangs gelber, schließlich blauer Farbe, worauf eine stahlblaue Abscheidung erfolgt. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rein blau. Die Auflösung in verdünntem Ammoniak gibt mit Bleizucker einen weißen, bald rot werdenden Niederschlag, mit Silbersalpeter einen schwarzen Niederschlag mit Silberabscheidung. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. färbt die

[1]) Rave, Diss. Borna-Leipzig 1908, S. 11.
[2]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 154.
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 541 [1901]; **68**, 58 [1903].

Säure beim Erhitzen gelb, löst sie dann, ohne gefärbte Dämpfe zu entwickeln und scheidet beim Erkalten ein gelbes Pulver ab.

Derivate: Wird Pannarsäure im Kohlensäurestrom erhitzt, so zerfällt dieselbe in Kohlensäure und **Pannarol:** $C_9H_8O_4 = CO_2 + C_8H_8O_2$. Das Pannarol krystallisiert aus Alkohol in kleinen weißen bei 176° schmelzenden Nadeln, das vorsichtig höher erhitzt, unverändert sublimiert. Löst sich leicht in Äther, Alkohol oder Aceton. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral, sie wird durch wenig Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit gelblicher Farbe und gibt damit beim Erhitzen denselben stahlblauen Körper, der unter den gleichen Verhältnissen aus Pannarsäure entsteht. Dieser Körper wird zweckmäßig durch Erhitzen von 0,5 g Pannarsäure oder Pannarol mit 5 g konz. Schwefelsäure in einem Probierglas gewonnen; das Glas ist sofort vom Feuer zu nehmen, sobald die Reaktion eintritt. Dabei entwickelt sich Schwefeldioxyd bzw. Schwefeldioxyd und Kohlensäure. Die stahlblaue Masse wird von der Säure durch Absaugen getrennt, mit Eisessig angerührt, abermals abgesaugt, dann mit Wasser und schließlich mit Alkohol nachgewaschen. Dieser Körper ist amorph, lufttrocken nach $C_8H_6O_3 + 3\,H_2O$, bei 100° nach $C_8H_6O_3$ zusammengesetzt und entsteht aus der Pannarsäure nach $C_9H_8O_4 + 2\,SO_3 = C_8H_6O_3 + CO_2 + 2\,SO_2 + H_2O$ oder aus dem Pannarol: $C_8H_8O_2 + 2\,SO_3 = C_8H_6O_3 + 2\,SO_2 + H_2O$.

Parellsäure.

Mol.-Gewicht 414,14.

Zusammensetzung: 60,84% C, 4,38% H.

$$C_{21}H_{16}O_9 = C_{17}H_{11}O_3 \begin{cases} COOCH_3 \\ (COOH)_2 \end{cases}$$

Synonym: **Psoromsäure, Squamarsäure.** Der Name Parellsäure, seit 1845 üblich, stammt daher, daß diese Säure in einer Orseille entdeckt wurde, die im wesentlichen angeblich Lecanora parella gewesen sei.

Vorkommen: In der „Orseille d'Auvergne"[1]), in Roccella tinctoria DC.[2]), Darbishirella gracillima Krempelh.[2]), Placodium crassum Hudson[3])[4]), Pl. gypsaceum Sm.[3]), Pl. Lamarckii DC.[3]), Pl. circinatum Pers.[5]), Catocarpus oreites Wainio[6]), Rhizocarpon geographicum L. var. lecanorinum Flörke[7])[8]), — var. geronticum Ach.[8]), — var. contiguum Fr.[8]), in auf Keupersandstein gewachsener Cladonia pyxidata L.[2]), in Variolaria lactea Nyl.[9]), in Lepraria latebrarum Ach.[10]), Usnea ceratina Ach. auf javanischen Cinchonarinden[11]), Alectoria implexa Hoffm.[12]), Lecanora varia Ehrh.[13]).

Darstellung: Die bezeichnete Orseille oder Roccelle wird mit Äther extrahiert, dieser abdestilliert, der Rückstand in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium gefällt oder der Rückstand mit verdünnter Kalkmilch behandelt, das Ungelöste mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Bei Anwendung von Rhizocarpon geographicum wird die Ätherlösung mit Kaliumbicarbonat gewaschen, welches neben Spuren von Rhizocarpsäure die vorhandene Parellsäure aufnimmt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol krystallisiert die Säure in zarten, weißen Nadeln mit 1 Mol. H_2O, aus heißem Eisessig bisweilen mit 3 Mol. H_2O. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 262—265° unter Zersetzung. Löst sich schwer in kaltem Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, namentlich schwer in kaltem Eisessig und Benzol, ziemlich leicht aber beim Erwärmen in Alkohol, Aceton oder Eisessig. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot, gibt dagegen keine Färbung mit

[1]) Schunck, Annalen d. Chemie **54**, 274 [1845].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 270, 272, 274 [1898].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 113, 118 [1901].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 465 [1900].
[5]) Spica, Gazzetta chimica ital. **12**, 431 [1882].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 235 [1897]; **338**, 53 [1905].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 129 [1895].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 517, 527 [1898].
[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 157 [1906].
[10]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 543 [1898].
[11]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 537 [1902].
[12]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 199.
[13]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 273 [1897]; **338**, 52 [1905].

Chlorkalklösung. Verdünnte Kalilauge löst, wenn nicht im Überschuß angewandt, farblos, im Überschuß dagegen gelb, ebenso Ammoniak und Sodalösung. Kaliumbicarbonat löst auch im Überschuß farblos, jedoch färbt sich diese Lösung sehr bald gelb. Wird die Säure mit konz. Schwefelsäure betupft, so färbt sie sich blutrot; beim weiteren Zusatz von konz. Schwefelsäure löst sie sich mit rotgelber Farbe und scheidet nun Wasser daraus rotgelbe Flocken ab. Die in Soda gelöste Säure reduziert Permanganat schon in der Kälte.

Derivate: Die Parellsäure ist zweibasisch. Das **Kaliumsalz** bildet stark glänzende, gelbe Krystalle.

Das **Bariumsalz** $C_{21}H_{14}O_9Ba$ ist ein gelblicher gelatinöser Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

Das **Bleisalz** $C_{21}H_{14}O_9Pb$, ein gelblicher Niederschlag, wird erhalten durch Vermischen der weingeistigen Säurelösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung. Durch Fällen der alkoholischen Säurelösung mit wässeriger Bleizuckerlösung wird dagegen die Verbindung $(C_{21}H_{13}O_9)_2Pb_3 + 2\,H_2O$ (lufttrocken) erhalten.

Das **neutrale Silbersalz** $C_{21}H_{14}O_9Ag_2$, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Silbersalpeter erhalten, ist ein gelatinöser Niederschlag, ebenso das **saure Silbersalz** $C_{21}H_{15}O_9Ag$, das bei Anwendung der weingeistigen Säurelösung sich bildet.

Essigsäureanhydrid bildet mit der Säure beim längeren Kochen eine Substanz, welche in kleinen weißen Nadeln und Blättchen krystallisiert, sich schwer in heißem Alkohol und Eisessig löst und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung zeigt.

Die Parellsäure zerfällt beim Kochen mit Barythydroxyd, Kalium- oder Natriummonocarbonat in Parellinsäure, Kohlensäure und Methylalkohol: $C_{21}H_{16}O_9 + 2\,H_2O = C_{19}H_{16}O_8 + CO_2 + CH_4O$.

Parellinsäure.

$$C_{19}H_{16}O_8 = C_{17}H_{14}O_4 : (COOH)_2.$$

Darstellung: Parellsäure (1 T.) wird mit Bariumhydroxyd (4 T.), in Wasser (200 T.) gelöst, gekocht oder mit Kaliummonocarbonat (2 T.) und Wasser (100 T.) bei Luftabschluß bis zum Kochen erhitzt, die Lösung alsdann mit Salzsäure übersättigt und die abgeschiedene Säure in Äther übergeführt. Durch Umkrystallisieren aus heißem, verdünnten Alkohol oder aus wenig heißem Eisessig wird die Säure rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Prismen, bei 230° unter Zersetzung schmelzend, leicht löslich in Äther, in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform oder Eisessig, gut löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Chlorkalklösung gelb, durch Eisenchlorid königsblau gefärbt. Geschmacklos. Verdünnte Kalilauge, Ammoniak, Soda oder Kaliumbicarbonat lösen mit gelber Farbe.

Derivate: Die Parellinsäure ist zweibasisch. Das **Kaliumsalz** bildet blaßgelbe Blättchen, das **Ammoniumsalz** kleine gelbe Nadeln, das **Bariumsalz** $C_{19}H_{14}O_8Ba + 6\,H_2O$ einen gelben flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag.

Parinsäure $C_{16}H_{14}O_8 = C_{13}H_{10}O_4 \langle {COOCH_3 \atop COOH}$.

Darstellung: Die Auflösung von Parellsäure in mäßig konz. Kalilauge ist 1/2 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Salzsäure scheidet danach die Parinsäure ab, welche in Äther aufgenommen wird. Ist durch Umkrystallisieren aus heißem, verdünnten Alkohol oder Chloroform rein zu erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, derbe, wasserfreie Prismen, welche gegen 230° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich in Äther, Alkohol oder Aceton, wenig in Chloroform, ziemlich gut in Essigsäure. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Chlorkalklösung gelb, mit Eisenchlorid intensiv blau. Kalilauge und Barytwasser lösen mit gelber Farbe. Beim Kochen der letzten Lösung entsteht nach der Gleichung: $C_{16}H_{14}O_8 + H_2O = C_{14}H_{12}O_6 + CO_2 + CH_4O$.

Parininsäure $C_{14}H_{12}O_6 = C_{13}H_{11}O_4 \cdot COOH$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Parininsäure krystallisiert aus verdünntem, heißen Aceton in zarten, weißen Nadeln mit 1 Mol. H_2O, verwittert sehr rasch an der Luft, so daß sich dann auf 3 Mol. Säure 2 Mol. H_2O ergeben. Wasserfrei bräunt sich die Säure bei etwa 215° und zersetzt sich gegen 225°. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, namentlich beim Erwärmen, wenig in Chloroform. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Chlorkalklösung gelb, mit Eisenchlorid intensiv blau. Konz.

Schwefelsäure färbt die Säure zunächst nicht, bald aber rot und löst; die Lösung wird hierauf tief gelb und beim Erwärmen dunkelbraun.

Derivate: Die Parininsäure ist einbasisch. Das **Ammoniumsalz** bildet gelbliche Nadeln, ebenso das **Bariumsalz** $(C_{14}H_{11}O_6)_2Ba + 4\,H_2O$.

Parmatsäure.

$C_{19}H_{14}O_{10}$.

Synonym: Saxatilsäure.

Vorkommen: In Parmelia saxatilis L. var. sulcata, panniformis und omphalodes L. Fr.[1])[2]).

Darstellung: Die Parmelia saxatilis panniformis wird mit Äther extrahiert, wobei die Parmatsäure teils in der Fraktion A, teils in der Fraktion B erhalten wird. Der Fraktion A wird die Säure durch Kaliumbicarbonat entzogen, wobei Atranorin ungelöst bleibt, oder diese Fraktion mit Benzol behandelt, wo dann die Parmatsäure ungelöst bleibt. Aus der Fraktion B wird sie von den Begleitstoffen (Saxatsäure, Usnetinsäure) durch Behandlung mit schwach erwärmtem Aceton getrennt, welches diese Begleitstoffe löst. Auch durch Extraktion dieser Flechten mit Aceton läßt sich die Parmatsäure darstellen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln, die sich von 240° an färben und bei 260—265° schwarz werden, verkohlen. Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform lösen selbst beim Erwärmen schwer, Benzol kaum. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid braunrot gefärbt; beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol bildet sich ein rotbraunes, amorphes Produkt. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die schließlich rotbraun wird. Starke Kali- oder Natronlauge zersetzt die Säure sofort, wobei sich eine braunrote, amorphe Verbindung abscheidet, die als **saxatilinsaures** Salz angesprochen wird.

Parmatsäure dürfte wohl homolog zu Conspersasäure (s. diese) sein.

Patellarsäure.

$C_{17}H_{20}O_{10}$.

Vorkommen: In Urceolaria scruposa L.[3]).

Darstellung: Je 300—600 g Flechte werden 24—48 Stunden lang mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Äther stehen gelassen und diese Lösung auf Wasser, über welches Papier gespannt ist, verdunstet. Die erhaltene Krystallkruste wird von neuem in Äther gelöst, diese Lösung wieder in derselben Art verdunsten gelassen und diese Prozedur bis zur Reinheit der Säure wiederholt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus ihrer Lösung sehr schwer, wurde jedoch einmal auf Wasser in blendend weißen biegsamen Nadeln erhalten. Ist in Wasser, Essigsäure und Glycerin so gut wie unlöslich, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol, sowie in Äther und Chloroform, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Schmeckt intensiv bitter. Chlorkalklösung färbt dunkelblutrot, Eisenchlorid hellblauviolett bis purpurblau. Aus Alkohol wird die Säure flockig gefällt, ebenso aus ihren Salzen durch Salzsäure. In Ammoniak löst sie sich mit gelber bis olivengrüner Farbe; die Lösung wird aber an der Luft bald rot. Konz. Schwefelsäure löst sehr schwer, jedoch unter Bräunung und Zersetzung. Wenig über 100° bräunt sich die Säure und gibt ein Sublimat, beim stärkeren Erhitzen gibt sie ein Sublimat von Orcin und Oxalsäure. Beim Kochen mit Wasser bildet sich Orcin, beim Erhitzen mit Terpentinöl Kohlensäure. Reduziert in ammoniakalischer Lösung Silbersalze.

Derivate: Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind in Wasser löslich. Beim Überleiten von Ammoniakgas wird das **Ammoniumsalz** $C_{17}H_{19}O_{10}NH_4$ erhalten. Auch ein Salz von der Formel $C_{17}H_{18}O_{10}(NH_4)_2$ wird unter Umständen erhalten. Das Kalk-, Baryt-, Zink-, Blei- und Silbersalz sind weiße Niederschläge, das Kupfersalz ein lederbrauner Niederschlag, sämtlich unlöslich in Wasser.

Kaltes Barytwasser färbt die Säure dunkelblau und löst sie unter Abscheidung von Bariumcarbonat mit schön blauvioletter Farbe. Das Filtrat ist aber gelb, aus welchem Salzsäure **β-Patellarsäure** in weißen Flocken abscheidet. Dieselbe löst sich leichter in Wasser

---

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 459 [1900]; **68**, 41 [1903]; **70**, 481 [1904].
2) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 208.
3) Weigelt, Chem. Centralbl. **1868**, 413.

als die Patellarsäure, zeigt aber sonst ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. In Kalilauge und Ammoniak löst sie sich farblos, jedoch werden diese Lösungen nach einiger Zeit rot. Chlorkalklösung färbt blutrot bis ziegelrot, Eisenchlorid violett. Konz. Salpetersäure wirkt zunächst nicht auf die Säure, beim Erwärmen bildet sie aber Oxalsäure.

Die neueren Untersuchungen der Urceolaria scruposa[1]) haben ergeben, daß diese Flechte durchaus neben der sich mit Barytwasser blaufärbenden Säure Lecanorsäure enthält, welche dem Gemisch durch Barytwasser oder verdünnte Kalkmilch entzogen werden kann. Die β-Patellarsäure dürfte wohl nichts anderes als Lecanorsäure sein.

Perlatsäure.

Mol.-Gewicht 526,24.

Zusammensetzung: 63,84% C, 5,74% H.

$$C_{28}H_{30}O_{10} = C_{26}H_{23}O_4 \begin{cases} OCH_3 \\ (OH)_3 \\ COOH \end{cases}$$

Vorkommen: In Parmelia perlata L. auf Cinchonarinden von Sothupara Madras[2]).

Darstellung: Die Perlatsäure wird bei der Extraktion der Flechte mit Äther in der Fraktion B erhalten. Hieraus wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden und dann an Äther übergeführt. Der bei der Destillation der letzteren Lösung bleibende Rückstand wird mit wenig Alkohol erwärmt, erkalten gelassen, die gefärbte Mutterlauge beseitigt, das Ungelöste in heißem Alkohol gelöst und dazu bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser gebracht Die sich sodann abscheidende Säure wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem, heißen Alkohol oder über ihr Kaliumsalz gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 2 Mol. H_2O in kleinen, weißen Nadeln. Beginnt das Krystallwasser gegen 80° zu verlieren, wird aber erst bei 110° wasserfrei. Zeigt im Capillarrohr keinen konstanten Schmelzpunkt; langsam erhitzt, schmilzt die Säure bei 110—125°, rasch erhitzt bei 125—130°, wobei sich dann in der Schmelze Bläschen zeigen. Löst sich ziemlich leicht in Äther und heißem Eisessig, wenig in kaltem Eisessig, in Aceton und Alkohol. Letztere Lösung färbt sich mit Chlorkalklösung rot, mit wenig Eisenchlorid dunkelblau. Konz. Schwefelsäure löst farblos, beim Erwärmen wird die Lösung grünlichbraun. Löst sich leicht in Alkalien.

Derivate: Kaliumsalz $C_{28}H_{29}O_{10}K + 2\,H_2O$, weiße Prismen, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bariumsalz, weißflockiger Niederschlag, etwas in reinem Wasser löslich.

Kupfersalz $(C_{28}H_{29}O_{10})_2Cu$, grünlich gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Bleisalz $5\,[(C_{28}H_{29}O_{10})Pb] + PbO$ (bei 100°), durch Vermischen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung erhalten, weißer, flockiger, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Silbersalz $C_{28}H_{29}O_{10}Ag$, weißer, bald dicht werdender Niederschlag.

Äthylester $C_{28}H_{29}O_{10} \cdot C_2H_5$, bei der Behandlung des Kaliumsalzes mit Jodäthyl zu erhalten, bildet zunächst ein farbloses, das Licht stark brechendes Öl, welches sich nach längerer Zeit in weiße, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 56—58° umsetzt. Löst sich leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, wenig in Benzin, gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid dunkelblaue, mit Chlorkalklösung intensiv rote Färbung.

Diacetylperlatid $C_{28}H_{26}(C_2H_3O)_2O_9$

$$C_{26}H_{23}O_4 \begin{cases} OCH_3 \\ (O \cdot C_2H_3O)_2 \\ O \diagdown \\ CO \diagup \end{cases}$$

entsteht beim Erhitzen der Säure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 85°. Ein weißes, bei 55° schmelzendes Pulver, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton; Chloroform und Benzol, dessen alkoholische Lösung kaum sauer reagiert, sich mit Chlorkalklösung gelblich, mit Eisenchlorid schwach grünlich färbt. Unlöslich in kalter Soda und in verdünnten Alkalien, löst sich aber darin allmählich beim Erwärmen.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 45, 49 [1907].

[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 483 [1904].

Perlatol $C_{27}H_{30}O_8$, entsteht beim Kochen der Säure mit Bariumhydroxyd: $C_{28}H_{30}O_{10} = C_{27}H_{30}O_8 + CO_2$. Das Perlatol reagiert neutral, löst sich jedoch in verdünnter Kalilauge. Diese Lösung ist anfänglich wenig gefärbt, wird aber sehr bald dunkelbraun. Löst sich leicht in Äther, Aceton, Alkohol oder Chloroform, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid oder Chlorkalklösung gelblich. Die Ätherlösung hinterläßt das Perlatol beim Verdunsten als einen farblosen Firnis, der nach dem völligen Austrocknen ein weißes, bei 80° schmelzendes Pulver gibt.

Physodinsäure.

Mol.-Gewicht 490,31.
Zusammensetzung: 66,08% C, 7,81% H.

$$C_{27}H_{38}O_8.$$

Vorkommen: In Parmelia physodes L. auf Fichten in der Coerheide bei Münster (Westfalen)[1].

Darstellung: Die fein zerschnittene Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf ein geringes Volumen abdsetilliert, wobei sich Atranorin und Caprarsäure ausscheiden, und das Filtrat von dieser Abscheidung mit wässerigem Natriumbicarbonat gewaschen. Hierbei erfolgt eine Abscheidung von krystallisierter Säure sowohl in der Ätherschicht, wie in der Waschflüssigkeit. Letztere wird mit Salzsäure übersättigt. Die in beiden Fällen erhaltene Säure wird einigemal aus heißem Eisessig umkrystallisiert, dem bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser zugesetzt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle, welche bei 197—198° schmelzen.

Formel: Dieselbe wird zu $C_{17}H_{24}O_5$ berechnet, indes stimmen die analytischen Resultate besser zu der obigen Formel.

Physodsäure.

Mol.-Gewicht 412,19.
Zusammensetzung: 66,95% C, 5,87% H.

$$C_{23}H_{24}O_7.$$

Vorkommen: In Parmelia physodes L.[2]), jedoch nicht immer[3]).

Darstellung: Falls diese Parmelie Physodsäure enthält, befindet sich dieselbe in der Ätherfraktion B, hier in Begleitung von Caprarsäure. Zur Trennung von der Caprarsäure wird die Masse entweder mit Strontianwasser oder mit verdünnter Kalkmilch behandelt, wobei die Physodsäure in Lösung geht, oder es wird die Ätherlösung bis auf ein geringes Volumen abdestilliert, die aus Atranorin und Caprarsäure bestehende Abscheidung beseitigt, das Filtrat verdunsten gelassen und der Rückstand in Aceton gelöst. Letztere Lösung wird nun mit heißem Wasser vermischt. Dabei scheidet sich zunächst eine dunkelgrüne ölige Masse ab, dann beim langsamen Verdunsten Physodsäure und schließlich ein Öl (Physol). Sobald die Abscheidung dieses Öles beginnt, wird die abgeschiedene Säure getrennt und schließlich aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln, bei 191—192° unter Zersetzung schmelzend, leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Chloroform. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauschwarz bis grünlichschwarz. Löst sich in Alkalien und deren Carbonaten mit gelber Farbe, die bald dunkelbraun wird. Von Barytwasser wird die Säure sofort gelb gefärbt und bald bildet sich eine graugelbe flockige Masse von physodsaurem Barium, die nach kurzer Zeit fast schwarz wird. Beim Kochen mit der vierfachen Menge Bariumhydroxyd unter Luftabschluß spaltet sich 1 Mol. CO_2 ab und bildet sich eine Substanz, welche schwach süß schmeckt und deren alkoholische Lösung

[1]) Rave, Untersuchung einiger Flechten aus der Gattung „Pseudevernia" in bezug auf ihre Stoffwechselprodukte, Diss. 1908, S. 42. Rave gibt keinen Namen für diese Säure an; er führt nur an, daß sie nicht identisch sei mit Physodsäure, ohne die Eigenschaften seiner Säure, außer dem Schmelzpunkt, näher anzugeben. Sind die ermittelten analytischen Werte richtig, so ist jene Säure bestimmt verschieden von der Physodsäure.

[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 416 [1898].

[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 22 [1907].

sich mit wenig Eisenchlorid schmutzig schwarzgrün färbt, mit Chlorkalklösung dagegen dunkelrot.

Derivate: Die Salze der Physodsäure sind sehr veränderlich, das **Bleisalz** ist anscheinend nach $C_{23}H_{22}O_7Pb$ zusammengesetzt, ein weißflockiger Niederschlag, der sich an der Luft rasch dunkel färbt.

Essigsäureanhydrid bildet mit der Physodsäure **Diacetylphysodsäure** $C_{23}H_{22}(C_2H_3O)_2O_7$, zarte, weiße Nadeln vom Schmelzp. 158°. Die alkoholische Lösung dieser Säure rötet Lackmus, gibt dagegen mit Eisenchlorid keine Färbung. Löst sich leicht in Äther und Alkohol, löst sich auch in Kaliummono- und -bicarbonat, sowie in Kalilauge. Wird letztere Lösung bei Luftabschluß gekocht, so wird die Säure verseift, aber dabei nicht Physodsäure gebildet, sondern unter Aufnahme von Wasser Physodylsäure.

Physodylsäure.

Mol.-Gewicht 430,21.
Zusammensetzung: 64,15% C, 6,09% H.

$$C_{23}H_{26}O_8.$$

Vorkommen: Evernia furfuracea L. var. ceratea Ach. vom Ternovaner Wald (Küstengebiet, Österreich)[1]).

Darstellung: Die ätherische Extraktionslösung wird entweder mit Kaliumbicarbonat gewaschen und so die Fraktion B erhalten oder der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, das abgeschiedene Atranorin beseitigt und dann weiter verdunstet. Der jetzt bleibende Rückstand wird nach der Behandlung mit wenig Benzol durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Eisessig gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße, bei 192° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol und heißem Eisessig, sehr wenig löslich in kochendem Benzol und Chloroform, nicht in Benzin. Ist zunächst geschmacklos, beim längeren Kauen macht sich aber ein eigentümlicher, jedoch nicht bitterer Geschmack bemerkbar. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blaugrün, mit Chlorkalklösung allmählich braun. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Sodalösung und Ammoniak löst sich die Säure zunächst farblos, bald aber tritt Gelbfärbung der Lösung ein. Natriumbicarbonat löst ebenfalls farblos, jedoch tritt auch hier allmählich Gelbfärbung ein. Kaliumhydroxyd neutralisiert die Säure vollständig, beim Verdunsten der Lösung scheidet sich dann das Kaliumsalz als rötliche, gelatinöse Masse ab. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Säure ohne Bildung von Jodalkyl zersetzt.

Derivate: Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Chlorbarium, Chlorcalcium und Bleiacetat flockige Niederschläge, von denen sich die ersten beiden in kaltem Wasser leicht lösen.

Beim Kochen der Säure mit der vierfachen Menge Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, spaltet sich dieselbe in Kohlensäure und **Physodol:** $C_{23}H_{26}O_8 = CO_2 + C_{22}H_{26}O_6$. Das Physodol bildet nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung einen bräunlichen Firnis, der vollkommen ausgetrocknet über 120° schmilzt. Seine alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid violette, mit Chlorkalklösung dunkelrote Färbung. Heißes Benzol löst gut, Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht. Löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak; letztere Lösung gibt mit Chlorbarium keine Fällung.

Bei der Behandlung der Physodylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht im wesentlichen Diacetylphysodsäure, welche aus wenig Eisessig auskrystallisiert; gelöst bleibt **Triacetylphysodsäure** $C_{23}H_{21}(C_2H_3O)_3O_7$, welche beim Verdunsten der Lösung als glasiger Rückstand zurückbleibt, bei 74° schmilzt, sich leicht in Alkohol löst und in dieser Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Essigsäureanhydrid bildet sich hauptsächlich letzteres Derivat.

Wenn Physodylsäure mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und diese Lösung bei etwa 30° verdunstet wird, so verwandelt sich die Säure zum Teil in ihre amorphe Modifikation, welche beim Verdunsten ihrer essigsauren Lösung als brauner Rückstand zurückbleibt. Beim Kochen desselben mit Bariumhydroxydlösung spaltet sich daraus Kohlensäure ab und bildet sich ein brauner, amorpher Körper, welcher vielleicht Physodol ist.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 14 [1907].

Pikrolicheninsäure.

Mol.-Gewicht 304,24.
Zusammensetzung: 67,05% C, 6,68% H.

$$C_{17}H_{20}O_5.$$

Synonym: Pikrolichenin[1]).

Vorkommen: In Pertusaria amara Ach., auf alten Eichen bei Münster in Westfalen.

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser bis auf ein geringes Volumen abdestilliert, ein dabei ausfallender Bitterstoff beseitigt, die Lösung weiter verdunstet und der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Benzol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus ätherischer Lösung beim schnellen Verdunsten dünne, rhombische Täfelchen, beim langsamen Krystallisieren dagegen dicke Prismen. Schmilzt bei 181—182° unter starker Gasentwicklung, löst sich sehr wenig in heißem, kaum in kaltem Wasser. Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, heißes Benzol und heißer Eisessig lösen leicht, kaltes Benzol schwer, sehr schwer Ligroin, Benzin und kochender Petroläther. Ihre alkoholische Lösung, welche Lackmus rötet, wird durch wenig Eisenchlorid violett gefärbt. Reduziert in Soda gelöst Permanganat. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ohne besondere Färbung. Beim Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150—160° wird die Säure unter Bildung von Kohlensäure zersetzt.

Ihre Auflösung in verdünnter Kalilauge färbt sich beim Erhitzen intensiv weinrot; Salzsäure scheidet hieraus einen roten harzigen Körper ab, welcher sich mit Chlorkalk purpurrot färbt.

Verschieden von dem vorgenannten Körper scheint das **Pikrolichenin** resp. die **Pikrolicheninsäure** zu sein, welche aus der auf **Buchen** gewachsenen Variolaria (Pertusaria) amara 1832[2]) abgeschieden und 1855[3]) näher untersucht wurde. Diese Substanz bildet farblose, stark glänzende Rhombenoktaeder, löst sich leicht in Äther, Weingeist, Schwefelkohlenstoff, flüchtigem Öl und heißem Eisessig, schmilzt über 111°. Löst sich in Kalilauge und Ammoniak; letztere Lösung scheidet an der Luft allmählich farblose, geschmacklose Nadelbüschel ab, die sich in Wasser wenig lösen, leicht aber in Weingeist, sowie mit kirschroter Farbe in Ammoniak oder Kalilauge. Die alkoholische Lösung dieses Pikrolichenin, dessen Formel $C_{12}H_{20}O_6$ zu sein scheint, rötet Lackmus und ist daher ebenfalls eine **Säure.**

Anwendung: Das letztere Pikrolichenin bzw. diese Pikrolicheninsäure wurde früher wiederholt mit Erfolg gegen Wechselfieber angewandt, hat aber keine Aufnahme gefunden.

Pilosellsäure.

Vorkommen: In Parmelia pilosella, Hue[4]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Benzol ausgekocht, wobei die Pilosellsäure ungelöst zurückbleibt. Ist durch Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Winzige, weiße Sphärokryställchen, in Masse ein weißes, bitter schmeckendes Pulver. Verfärbt sich von 225° ab ins Rötliche, wird dann dunkelbraun und schmilzt bei etwa 245° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, besser beim Erwärmen. Benzol löst sehr schwer, selbst beim Kochen. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett. Kalilauge und Ammoniak lösen mit citrongelber, bald dunkler werdender Farbe. Wässerige Soda- und verdünnte Natriumbicarbonatlösung bilden mit der Säure kleine Gallertmassen, ohne eigentlich zu lösen. Ihre ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium weiße, amorphe Fällung, ihre Auflösung in Soda reduziert Permanganat. Konz. Schwefelsäure löst rotbraun, Wasser scheidet daraus rostbraune Flocken ab. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht keine Blaufärbung desselben.

---

1) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 335 [1900]; **321**, 38 [1902].
2) Alms, Annalen d. Chemie **1**, 61 [1832].
3) Vogel u. Wuth, Neues Jahrb. d. Pharmazie **8**, 201 [1855].
4) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 65 [1905].

Porinsäure.

Mol.-Gewicht 208,09.
Zusammensetzung: 63,43% C, 5,81% H.

$C_{11}H_{12}O_4$.

Vorkommen: In Pertusaria glomerata (Ach.) Schaer[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und diese Lösung mit Kaliumbicarbonat gewaschen. Die aus letzterer Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird in der geringsten Menge heißen Acetons gelöst, dazu sukzessive heißes Wasser gebracht, wobei sich zuerst die Porinsäure, dann amorphe Masse abscheidet. Sobald die Abscheidung der amorphen Masse beginnt, wird die Lösung abgesaugt. Durch Wiederholung der letzteren Manipulation wird die Säure rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Aceton mikroskopisch kleine Nadeln, $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltend, das bei 100° entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 218° unter heftigem Schäumen. Löst sich leicht in Äther, namentlich aber in Aceton und Alkohol. Letztere Lösung färbt sich durch wenig Eisenchlorid bräunlichviolett, mit Chlorkalk blutrot. Neutralisiert Alkalien; ihr Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser.

Derivate: Beim Kochen mit der vierfachen Menge Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, spaltet sich Kohlensäure ab.

Wird die Barytlösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterläßt letztere bei der Destillation einen amorphen Rückstand, welcher sich auf Zusatz von wenig Wasser bald in fast farblose, platte Nadeln vom Schmelzp. 58° umsetzt, die im Exsiccator getrocknet bei 92° schmelzen, allein kein Orcin zu sein scheinen, da ihre alkoholische Lösung sich mit Eisenchlorid nicht färbt, obwohl dieselbe mit Chlorkalklösung blutrot wird.

Porphyrilsäure.

Vorkommen: In Haematomma porphyrium Pers. und H. coccineum Dicks.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit viel Äther ausgezogen, der Äther bis zur Hälfte der angewandten Menge Flechte abdestilliert und nun mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Die aus letzterer Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird wiederholt aus heißem Aceton umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, feine Nadeln, bei etwa 298° schmelzend, nachdem sie sich von etwa 270° an ins Rotbräunliche verfärbt haben. Löst sich schwer in Benzol, aber leicht in heißem Alkohol oder Aceton, aus welchen die Säure beim Erkalten rasch ausfällt. Kalter Äther löst ziemlich schwer, kochender etwas besser. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid cyanblau gefärbt. Kalilauge löst leicht und mit gelber Farbe, Sodalösung weniger leicht und ohne Gelbfärbung, Barytwasser färbt gelb und löst mit gelber Farbe, während Chlorkalklösung die Krystalle olivengrün färbt. Konz. Schwefelsäure löst ohne Färbung; beim Erwärmen wird die Lösung schwach rotbräunlich, dann rotbraun. Die Auflösung der Säure in Kalilauge zeigt nach dem Kochen auf Zusatz von wenig Chloroform keine grüne Fluorescenz, jene in Sodalösung reduziert Permanganat.

Beim Erhitzen der Säure bis zum Schmelzpunkt entsteht aus der Porphyrilsäure das **Porphyrilin,** welches aus der Schmelze in farblosen, stark glänzenden Prismen, meist vierseitig und dann von lauter rhombischen Flächen begrenzt, krystallisiert. Chlorkalklösung färbt dasselbe erst olivengrün, dann braun, Barytwasser olivengrün und löst dann. Auch Kalilauge löst diese Substanz und zwar leicht, dagegen nicht Kaliumbicarbonat, sowie konz. Schwefelsäure.

Pulverarsäure.

Vorkommen: In Lepraria (Pulveraria) farinosa Ach.[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, die aus letzterer Lösung durch Salzsäure erhaltene Säure in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium gefällt, wobei die Pulverarsäure in Lösung bleibt. Die hieraus gewonnene Säure wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 63 [1903].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 121 [1906].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 546 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 234°, leicht löslich in heißem Alkohol oder Aceton, wenig löslich in heißem Eisessig. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid königsblau, mit etwas mehr Eisenchlorid schön grün, mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Verdünnte Kalilauge löst leicht und farblos, Salzsäure erzeugt darin die Fällung der Säure in weißen, amorphen Flocken. Konz. Schwefelsäure löst farblos; nacheinander wird diese Lösung beim Erwärmen gelb, grün, königsblau und schließlich grün.

Die Pulverarsäure gleicht in mancher Beziehung der Pannarsäure; die nochmalige Vergleichung derselben ergab bestimmt ihre Nichtidentität[1]).

Ramalinsäure.

$C_{18}H_{14}O_9$.

Vorkommen: In Ramalina farinacea L.[2])[3]), R. yemensis[4]), sowie in Usnea longissima L. aus Deutsch-Ostafrika[5]).

Darstellung: Bei der Extraktion der Ram. farinacea mit Äther geht die Ramalinsäure in die Fraktion B über. Die hieraus dargestellte Säure enthält aber kleine Mengen von d-Usninsäure, welche durch Benzol beseitigt werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln, welche bitter schmecken, wasserfrei sind, und nachdem sie sich von etwa 230° an zu verfärben beginnen, zwischen 240 und 245° zu einer schwarzen Masse schmelzen. Löst sich ziemlich gut in heißem Eisessig und Alkohol und krystallisiert daraus beim Erkalten zum größeren Teile, ziemlich gut in kochendem Acetessigäther, aus welchem sie sich beim Erkalten sehr langsam abscheidet, wenig im kochendem Essigäther, aus dem sie beim Erkalten sofort krystallisiert, nicht in Benzol, Ligroin oder Petroläther. Ihre alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid purpurrot. Wässeriges Kaliumbicarbonat, sowie Sodalösung nehmen die Säure unter anfänglicher Gelbfärbung auf, welche bald dunkler wird. In Ammoniak quillt die Säure erst gallertartig auf und löst sich schließlich mit gelber Farbe. Chlorbarium erzeugt in der konz. ammoniakalischen Lösung einen amorphen Niederschlag, der sich in Wasser löst. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, nach wenigen Minuten blutrot werdender Farbe. Wasser scheidet daraus orangerote Flocken ab. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol tritt Blaufärbung der Lösung ein, welche Färbung unter Abscheidung brauner Flocken wieder verschwindet.

Sehr wahrscheinlich ist die Identität dieser Säure mit Kullensissäure; ob eine Identität mit Protocetrarsäure vorliegt, wie vermutet wird[6]), bedarf der weiteren Prüfung.

Ramalsäure.

Isomer zu **Evernsäure** (s. S. 72).

Roccellarsäure.

Vorkommen: In Roccella intricata (Mtg.) Darbishire[7]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, diese Lösung verdunstet und der bleibende Rückstand mit wenig Alkohol erwärmt, aus welchem sich auf Zusatz von Wasser die Säure abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, blättrige Nadeln vom Schmelzpunkt 110°, leicht löslich in starkem, wenig in schwachem Weingeist. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Chlorkalklösung keine Färbung, wird dagegen durch wenig Eisenchlorid blauviolett. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium oder Bleizucker weiße, flockige Niederschläge, die sich bald in Nadeln umsetzen.

---

1) Die im Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 57 [1903], Anmerkung, ausgesprochene Vermutung findet damit ihre Erledigung.
2) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 24 [1903].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 306 [1905].
4) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 551 [1902].
5) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 118 [1906].
6) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 186.
7) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 271 [1898].

Salazinsäure.

Mol.-Gewicht 620,18 oder 320,09.
Zusammensetzung: 56,54% C, 3,77% H.

$$C_{30}H_{24}O_{16} \text{ bzw. } 2\,C_{15}H_{12}O_8.$$

Vorkommen: In Stereocaulon salazinum Bory[1][2]), St. virgatum Ach. f. primaria Ach.[3]), Lecidea sudetica Körber[4]), Parmelia Acetabulum Neck.[5]), P. conspersa Ehrh.[6]), nicht darin[7]), P. perforata Ach.[8]), P. excrescens Arnold[8]), P. Nilgherrensis Nyl.[8]), Placodium alphoplacum Wahlbg.[9]), Pl. circinatum var. radiosum Hoffm.[10]), Phlyctis argena Ach.[11]), Ramalina angustissima Anzi, R. subfarinacea Nyl.[12]), Pertusaria amara Ach.[13]), Pertusaria communis var. variolosa auf Buchen[14]), Graphis scripta L.[2]).

Darstellung: Aus Stereocaulon salazinum, Parm. Acetabulum oder Graphis scripta durch Extraktion mit Äther, Abdestillieren des Äthers und Behandeln des Rückstandes mit heißem Benzol, wobei die Salazinsäure ungelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim sehr langsamen Auskrystallisieren aus Alkohol in halbkugligen Aggregaten, aus Aceton oder heißem Eisessig in weißen kleinen Nadeln, welche sich von etwa 220° an verfärben, bei etwa 245° rotbraun und über 260° schwarz werden. Beim Kauen kleiner Mengen ohne oder kaum bittern Geschmack, jedoch wird sie von anderer Seite als stark bitter schmeckend bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Benzol nahezu unlöslich, etwas löslich beim Kochen. In der Kälte in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig schwer löslich, besser löslich beim Kochen, namentlich in Eisessig oder Aceton. Optisch inaktiv. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot. Verdünnte Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung lösen schwer und mit gelblicher Farbe, Soda- oder Pottaschelösung mit gelber, dann gelbrot und schließlich rotbraun werdender Farbe. Verdünnte Kalilauge gibt eine intensiv gelbe Lösung, welche bald rotbraun wird. Die in Sodalösung gelöste Säure reduziert Permanganat. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, dann rot werdender Farbe; Wasser scheidet sodann aus der Lösung rote Flocken ab.

Derivate: Die Salazinsäure reagiert in ihren Lösungen teils als Komplex von 2 Mol. $C_{15}H_{12}O_8$, also als $C_{30}H_{24}O_{16}$, teils als $C_{15}H_{12}O_8$. In der krystallisierten Säure liegt $C_{30}H_{24}O_{16}$ vor, welche sich beim Kochen ihrer Lösung in 2 Mol. $C_{15}H_{12}O_8$ spaltet, die sich aber beim Krystallisieren wieder zu $C_{30}H_{24}O_{16}$ verbinden. Dementsprechend entstehen bei der Acetylierung zwei gleichprozentig zusammengesetzte Verbindungen, α und β. Die α-Verbindung neben kleinen Mengen β-Verbindung entsteht beim Erwärmen von Salazinsäure mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und ist von der β-Verbindung durch Alkohol zu trennen, worin sie sich erstere wenig löst.

Die **α-Verbindung** $2\,C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$ bildet kleine, glasglänzende, vierseitige Doppelpyramiden vom Schmelzp. 206—207°[13]), 207—208°[12]), 209°[14]) und ist geschmacklos. Beim Sieden ihrer acetonischen Lösung zeigt diese Verbindung anfangs das Mol.-Gewicht von $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_8$, das aber plötzlich auf die Hälfte, von $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$, herabgeht, um, nachdem die Substanz krystallisiert ist, von neuem das höhere Mol.-Gewicht zu zeigen.

β-Diacetylsalazinsäure $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$ bildet sich dagegen neben etwas α-Verbindung, wenn Salazinsäure mit der gleichen Menge frischgeschmolzenem Natriumacetat

---

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 231 [1897].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 445, 473 [1900].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 63 [1895].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 309 [1899].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 347 [1898]. — Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 537 [1901].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 283 [1897]; **340**, 298 [1897].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 40 [1903].
[8]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 278, 280, 281 [1897].
[9]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 110 [1901].
[10]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 556 [1902].
[11]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 62 [1904].
[12]) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 3 [1907].
[13]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 337 [1900].
[14]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 90° erhitzt wird. Aus heißem Aceton scheidet sich diese Verbindung in hyalinen Kugeln ab, welche bald undurchsichtig, hart werden. Beginnt gegen 138° zu sintern, schmilzt aber erst bei etwa 150°, löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther und Benzol und schmeckt stark bitter. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot. Löst sich in Natriumcarbonat und -bicarbonat farblos, jedoch bald gelblich werdend, in Ammoniak oder verdünnter Kalilauge mit gelber, bald rotbraun werdender Farbe.

Salazininsäure.

$C_{14}H_{12}O_6$.

Synonym: Rubidinsäure.

Die Salazinsäure wird, in Kalilauge gelöst, beim Erwärmen rasch in $C_{14}H_{12}O_6 + CO_2$ zersetzt. Am besten erfolgt diese Spaltung durch Erwärmen mit kohlensaurem Kalium, indem dann das Kaliumsalz krystallisiert, das in einem Überschuß von Pottasche schwer löslich ist. Salzsäure scheidet dann aus dem in Wasser gelösten Kaliumsalz die Salazininsäure ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rote amorphe Masse, besitzt keinen Schmelzpunkt; in hoher Temperatur wird die Säure schwarz und zersetzt sich. Löst sich frisch gefällt etwas in Wasser, wenig in Äther und Alkohol.

Derivate: Das **Kaliumsalz** $C_{14}H_{10}O_6K_2$ bildet eine schön rote, aus zarten Nadeln bestehende Masse, löst sich wenig in Kalilauge, etwas reichlicher in reinem Wasser.

Das **Natriumsalz** krystallisiert in roten, mikroskopischen Nadeln.

Wird das Kaliumsalz in Wasser suspendiert, dazu ganz wenig Kalilauge gebracht und nun erwärmt, so färbt sich die Lösung bald braun und scheiden sich dann beim Erkalten braune Flocken in reichlicher Menge ab. Salzsäure scheidet hieraus eine braune, flockige Masse ab, deren Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{20}O_{11}$ entspricht.

Santhomsäure.

Mol.-Gewicht 210,11.

Zusammensetzung: 62,82% C, 6,72% H.

$C_{11}H_{14}O_4$.

Vorkommen: In Usnea hirta Hoffm. von San Thomé[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser mit wässeriger Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, letztere Lösung mit Salzsäure übersättigt und die Säure mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation dieser Ätherlösung bis auf ein geringes Volumen scheidet sich die Santhomsäure ab, welche von der dunkelbraunen Mutterlauge getrennt und nun wiederholt aus Aceton umkrystallisiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol oder Aceton scheidet sich die Säure in farblosen, glasglänzenden Prismen ab, welche bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Löst sich leicht in Äther, Alkohol und Aceton, sowie in heißem Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tintenartig schwarzblau, durch Chlorkalklösung blauviolett gefärbt. Krystallisiert wasserfrei.

Scopulorsäure.

Mol.-Gewicht 346,11.

Zusammensetzung: 58,94% C, 4,07% H.

$C_{17}H_{14}O_8$.

Vorkommen: In Ramalina scopulorum Dicks.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird durch Benzol von Usninsäure befreit und nach dem Trocknen mit heißem Aceton extrahiert. Bei der Destillation der Acetonlösung scheidet sich zunächst Wachs aus, bei weiterer Konzentration fällt dann die Scopulorsäure aus, welche durch Benzol von einem Rückhalt von Usninsäure getrennt und hierauf aus möglichst kleiner Menge Aceton umkrystallisiert wird.

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 125 [1906].

[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 14 [1907].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus der gesättigten Acetonlösung scheidet sich die Säure in feinen, seideglänzenden Nadeln ab, aus verdünnter Lösung beim langsamen Verdunsten desselben in winzigen, sphärokrystallartigen Aggregaten, aus kochender Essigsäure in Rosetten feinster Nadeln. Schmeckt stark bitter, schmilzt bei etwa 260° unter Schäumen. Löst sich in Äther und kochendem Alkohol, in heißem Eisessig und Aceton mäßig gut. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett gefärbt. Verdünnte Kalilauge löst mit gelber, dann rotgelb, beim Erhitzen braunrot werdender Farbe. Chloroform bewirkt darin sodann grüne Fluorescenz. Ammoniak und Soda lösen weniger gut, jedoch mit gelber Farbe, Natriumbicarbonat schwer ohne Gelbfärbung. Ihre Auflösung in Soda läßt Permanganat unverändert. Konz. Schwefelsäure löst rotgelb und scheidet auf Zusatz von Wasser rote Flocken ab. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol bildet sich ein rotbrauner Körper.

Derivate: Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler bildet sich **Diacetylscopulorsäure** $C_{17}H_{12}(C_2H_3O)_2O_8$, welche aus verdünnter Essigsäure in bei 235 bis 236° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Löst sich in kaltem Benzol und Aceton mäßig, in der Wärme leicht, sehr schwer in kaltem Alkohol und Äther, besser beim Erwärmen, ziemlich gut in heißem Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Kaliumbicarbonat löst schwer.

Formel: Von anderer Seite[1]) wird für die Scopulorsäure die Formel $C_{19}H_{16}O_9$ in Vorschlag gebracht, indes entspricht die obige besser den analytischen Resultaten. Danach würde die Scopulorsäure der Salazinsäure anzureihen sein.

Sphärophorsäure.

Synonym: Ventosarsäure[2]), Sphärophorin.

Vorkommen: In Sphaerophorus fragilis L. (Ach.), Sph. coralloides Pers.[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther ausgezogen, dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und die so konzentrierte Lösung erkalten gelassen. Die nun vom Abgeschiedenen getrennte Lösung wird mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und letztere mit Salzsäure übersättigt. Aus dem Niederschlag wird die Säure durch heißen Eisessig extrahiert, welcher sie beim Erkalten krystallisiert abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim langsamen Auskrystallisieren aus Äther scheidet sich die Säure in breiten, rhombischen Blättern ab, beim schnellen Krystallisieren aus Eisessig in kleinen, glänzenden Blättchen, aus Alkohol in schmalen, an der Luft mattglänzend werdenden Blättchen und Prismen. Schmilzt bei 206—207° unter Gasentwicklung, löst sich in Alkohol und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur wenig, beim Kochen reichlich, in Äther, Chloroform und Benzol wenig. Kalilauge löst leicht und farblos oder schwachgelblich; die Lösung verfärbt sich aber nach wenigen Minuten und wird schließlich violett. Die Lösungen in Soda oder Natriumbicarbonat verändern sich wenig; erstere reduziert Permanganat. Ihre Auflösung in verdünnter Natronlauge färbt sich beim Erwärmen rot, gibt aber auf Zusatz von etwas Chloroform keine grüne Fluorescenz, dagegen färbt sich die in Alkohol auf Zusatz von wenig Eisenchlorid violett. Konz. Schwefelsäure löst farblos; beim Erhitzen wird aber diese Lösung nach und nach rötlich, braun und schließlich fast schwarz.

Squamatsäure.

Mol.-Gewicht 392,16.

Zusammensetzung: 58,13% C, 5,14% H.

$$C_{19}H_{20}O_9 = C_{18}H_{17}O_8 \cdot OCH_3.$$

Vorkommen: In Cladonia squamosa Hoffm. var. ventricosa Schaer.[4])[5]), — var. frondosa[6]) Nyl., — var. denticollis Hoffm.[5]), Cl. glauca Flörke[7]), Cl. destricta Nyl.[8]), Cl.

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 63 [1895].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 254 [1897].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 341 [1898]; **340**, 278 [1905].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 450 [1900].
[5]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 260.
[6]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 452 [1904].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 72 [1902].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 449 [1904].

crispata Ach. var. gracilescens Rabenh.[1]), Cl. bellidiflora Ach. var. coccocephala (Ach.) Wainio[1]).

Darstellung: Bei Anwendung der Cl. squamosa var. ventricosa und Äther als Extraktionsmittel wird die Säure in der Fraktion A und B erhalten und ist durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kurze vierseitige, fast würflige Prismen, von lauter rhombischen Flächen begrenzt, oder teils abgestumpfte, rhombische Doppelpyramiden, teils breite Blättchen von Rhombengestalt, schmilzt bei 215° unter Gasentwicklung, geschmacklos bis schwach bitter, selbst beim Kochen schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas besser löslich in kochendem Aceton oder heißem Eisessig. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurn. Verdünnte Kalilauge und Ammoniak lösen zwar farblos, nach längerer Zeit werden aber diese Lösungen dunkelrot. Erstere Lösung zeigt nach dem Kochen auf Zusatz von Chloroform grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Säure unter Entwicklung von Jodmethyl vollständig zersetzt. Konz. Schwefelsäure löst mit schwachbräunlicher Farbe, die beim Erwärmen schmutzig dunkelbraun wird.

Stereocaulonsäure.

Mol.-Gewicht 386,11.

Zusammensetzung: 59,04% C, 3,65% H.

$$C_{19}H_{14}O_9.$$

Synonym: Psoromsäure, Pseudopsoromsäure[2]).

Vorkommen: In Stereocaulon coralloides Fr.[3])[4]), St. denudatum Flörke var. genuinum Th. Fr.[3]) und var. pulvinatum Schaer.[5]), St. vesuvianum Pers.[3]), St. incrustatum Flörke[3]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion dieser Flechte wird die Stereocaulonsäure mit Usnetinsäure in der Fraktion B erhalten, welche durch wenig Alkohol getrennt werden können. Oder die Flechten werden mit heißem Benzol extrahiert, um Atranorin, Usnetinsäure, Harz und Chlorophyll wegzuschaffen, dann mit Aceton.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, farblose Nadeln, welche bei etwa 260° unter Gasentwicklung schmelzen, deutlich bitter schmecken[4]), bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton sind, besser löslich beim Erwärmen, sehr schwer löslich selbst in kochendem Benzol. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett. Kalilauge löst mit gelber, dann rotbraun werdender Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe; beim Eintragen von Wasser fallen ziegelrote Flocken aus.

Derivate: Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird ein Acetylderivat dieser Säure erhalten, welches bei 234° schmelzende Krystalle bildet, nicht bitter schmeckt und dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gibt.

Stictasäure.

Mol.-Gewicht 386,11.

Zusammensetzung: 59,05% C, 3,65% H.

$$C_{19}H_{14}O_9 = C_{18}H_{11}O_8 \cdot OCH_3.$$

Synonym: Stictinsäure[6]).

Vorkommen: In Sticta Pulmonaria L.[6])[7]).

Darstellung: Der Ätherextraktlösung wird die Stictasäure durch Kaliumbicarbonat entzogen und sodann durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig gereinigt.

[1]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 260.
[2]) Zopf, Flechtenstoffe, S 1907. 222.
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 61 [1895].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 444 [1900].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 233 [1897].
[6]) Knop u. Schnedermann, Journ. f. prakt. Chemie **39**, 367 [1846].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 441 [1898], hier irrtümlich als Protocetrarsäure angesprochen; **70**, 491 [1904].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße oder schwachgelbliche Nadeln, wasserfrei oder mit einem 2—6% betragenden Krystallwassergehalt, welcher dann bei 100° entweicht. Beginnt bei 240° sich zu färben und schmilzt bei 264° unter Schäumen. Schmeckt schwach bitter, löst sich ziemlich leicht in heißem Eisessig, wenig in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, nicht in Chloroform, Benzol oder Ligroin. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurrot gefärbt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entwickelt sich Jodmethyl, Orcin bildet sich dagegen nicht. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgelber Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung orangerote amorphe Flocken ab.

Derivate: Die Stictasäure ist einbasisch. Das **Kaliumsalz** $C_{19}H_{13}O_9K$ scheidet sich aus Alkohol in kleinen, blaßgelben Nadeln ab. Aus Wasser wird es als gelatinöse Masse erhalten.

Das **Bariumsalz** $(C_{19}H_{13}O_9)_2Ba$ ist ein gelatinöser gelblicher Niederschlag, den das Kaliumsalz mit Chlorbarium gibt.

Anwendung: Die Sticta Pulmonaria diente früher wegen ihrer angeblichen Ähnlichkeit mit der Lunge als Volksheilmittel gegen Lungenleiden, ist aber gegenwärtig ganz verlassen.

Thamnolsäure.

Mol.-Gewicht 434,14.
Zusammensetzung: 55,28% C, 4,17% H.

$$C_{20}H_{18}O_{11} = C_{19}H_{15}O_{10} \cdot OCH_3.$$

Vorkommen: In Thamnolia vermicularis Sw.[1][2]), Cladonia uncialis L.[3]), Cl. strepsilis Ach.[4]), Cl. macilenta Hoffm. var. styracella Ach.[5]), Cl. Flörkeana Fr.[6]), Cl. digitata Schaer.[5]), Cl. fimbriata L. var. tubaeformis Hoffm. und var. fibula Hoffm.[7]).

Darstellung: Die Thamnolia wird am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, wobei die Säure teils in der Fraktion A, teils in Fraktion B erhalten wird. Ist durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol oder Eisessig zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln mit rhombischer Grundfläche, schmilzt bei 210—213° unter Schäumen. Sehr schwer löslich in kaltem Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton und Benzol, leichter löslich in heißem Alkohol oder Eisessig. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelrotbraun. Kalium- und Natriumhydroxyd und deren Carbonate, sowie Ammoniak lösen mit grünlichgelber bis rein gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium einen flockigen, gelben Niederschlag, mit Silbersalpeter keine Fällung, dagegen Metallabscheidung. Ihre Auflösung in verdünnter Kalilauge nimmt nach dem Kochen auf Zusatz von Chloroform grüne Fluorescenz an.

Derivate: Beim Kochen der Säure mit Bariumhydroxydlösung tritt Spaltung derselben in Kohlensäure, Methylalkohol und Thamnolinsäure ein: $C_{20}H_{18}O_{11} + 3\,H_2O = C_{16}H_{20}O_7 + CH_4O + 3\,CO_2$.

Thamnolinsäure $C_{16}H_{20}O_7$ bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 163°, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurne Färbung, keine Färbung dagegen mit Chlorkalklösung. Löst sich auch in kochendem Wasser und krystallisiert daraus in langen Nadeln.

Thamnolein. Thamnolsäure wird mit der dreifachen Menge konz. Schwefelsäure drei Stunden auf 50—60° erwärmt, das tiefbraune Reaktionsgemisch in kaltes Wasser eingetragen und der erhaltene kaffeebraune Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Kupferrotbraune, krystallinische Masse, schwer löslich mit ungarweinroter Farbe in kochendem Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, mit gelber Farbe in kochendem Benzol und in Äther. Ammoniak gibt eine weinrote, Sodalösung eine rotbraune Lösung.

---

1) Zopf, Chem. Centralbl. **1893**, II, 54.
2) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 465 [1898]; **62**, 441 [1900]; **63**, 536 [1901].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 71 [1902].
4) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 335 [1903].
5) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 265.
6) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 447 [1900].
7) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Umbilicarsäure.

Mol.-Gewicht 482,17.
Zusammensetzung: 62,21% C, 4,59% H.

$$C_{25}H_{22}O_{10} = C_{24}H_{19}O_9 \cdot OCH_3.$$

Vorkommen: In Gyrophora polyphylla L.[1][2]), G. deusta L.[1]), G. hyperborea Hoffm.[1]), G. vellea L.[3]), G. polyrrhiza L.[4]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion der G. polyphylla scheidet sich zuerst Gyrophorsäure ab, dann die Umbilicarsäure, welche durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Aceton zu reinigen ist, wobei die etwa noch vorhandene kleine Menge Gyrophorsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol oder Aceton farblose Blättchen, welche bei 185—186° [2]), 189° [1]) unter Schäumen schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform lösen, mit Chlorkalk keine Färbung geben, während sich ihre alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid violett färbt.

Derivate: Durch Schütteln der ätherischen Lösung der Säure mit Kaliumbicarbonatlösung wird das **Kaliumsalz** $C_{25}H_{20}O_{10}K_2 + 5\,H_2O$ als weiße oder schwach rötliche, krystallinische Masse erhalten. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Orcin, Kohlensäure und Jodmethyl: $C_{25}H_{22}O_{10} + HJ + H_2O = 3\,C_7H_8O_2 + 3\,CO_2 + JCH_3$, beim kurzen Kochen mit Bariumhydroxyd Orsellinsäure und Umbilicarinsäure: $C_{25}H_{22}O_{10} + H_2O = C_8H_8O_2 + C_{17}H_{16}O_7$; jedoch zerfällt die Orsellinsäure sogleich in Kohlensäure und Orcin.

Umbilicarinsäure. $C_{17}H_{16}O_7$. Isomer zu Evern- und Ramalsäure, bildet farblose Nädelchen, welche bei 180° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Eisessig. Ihre alkoholische Lösung färbt sich nicht mit Chlorkalklösung, dagegen mit Eisenchlorid violett.

Die Umbilicarinsäure hat große Ähnlichkeit mit Ramalsäure, unterscheidet sich aber davon durch ihre Löslichkeit in Alkohol usw. und durch die Löslichkeit ihres Kaliumsalzes in Wasser. Wird das Kochen der Umbilicarsäure mit Barythydratlösung längere Zeit, etwa 45 Minuten lang, fortgesetzt, so befindet sich dann eine Säure in Lösung, die **Everninsäure** zu sein scheint.

Uncinatsäure.

Mol.-Gewicht 448,26.
Zusammensetzung: 61,57% C, 6,30% H.

$$C_{23}H_{28}O_9.$$

Vorkommen: In Cladonia uncinata Hoffm.[5]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dabei die Uncinatsäure teils als Abscheidung, Fraktion A, teils in Lösung und dann in Fraktion B erhalten. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet ein blendend weißes Krystallpulver, bestehend aus langgestreckten Doppelpyramiden, schmilzt bei 212° unter Schäumen, löst sich sehr schwer in Äther, Chloroform, Eisessig und kaltem Alkohol, reichlicher in kochendem Alkohol. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurn. Verdünnte Kalilauge und Ammoniak lösen farblos, jedoch werden diese Lösungen nach mehreren Tagen rötlich. Konz. Schwefelsäure färbt die Säure gelb und löst sie schließlich mit gelber Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung weiße Flocken von anscheinend unveränderter Säure.

Uncinatsäure schmeckt kratzend, nicht bitter.

Derivate: Das Kalium- und das Ammoniumsalz bilden weiße Nadeln. Die wässerige Lösung des letzteren Salzes gibt mit Chlorbarium einen weißen flockigen Niederschlag.

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 338 [1898].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 478 [1898]; **63**, 545 [1901].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 324 [1900].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 286 [1906].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 449 [1900].

Usnarinsäure.

$n\ C_9H_{10}O_4$.

Vorkommen: In Usnea barbata var. hirta Hoffm. auf Cinchonen in Madras[1]).

Darstellung: Bei der Ätherextraktion der Flechte scheidet sich diese Säure sofort ab. Diese Abscheidung wird mit heißem Chloroform behandelt und der bei der Verdunstung desselben bleibende Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff erwärmt, wobei die Usnarinsäure in der Hauptsache ungelöst bleibt. Wird dann aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Körnig krystallinisches, farbloses oder schwachgelbliches Pulver, beginnt sich gegen 200° zu bräunen und verkohlt gegen 240°, leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig, ziemlich leicht in heißem Chloroform, wenig dagegen in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Äther, nicht in Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot und schmeckt stark bitter, während die Säure für sich erst geschmacklos ist, beim längeren Kauen ebenfalls bitter schmeckt. Die Säure, mit Kalilauge befeuchtet, färbt sich sogleich gelb, nach wenigen Augenblicken ziegelrot, dann dunkelrot und liefert ein dunkelrotes Magma. Wenig Wasser dazu gesetzt bewirkt nur mäßige Lösung, diese aber vollständig, wenn erwärmt wird. Salzsäure scheidet daraus rote, amorphe Flocken ab. Verdünnte Kalilauge löst sofort mit gelber Farbe, die nach kurzer Zeit dunkelbraun wird. In Ammoniak quillt die Säure zu gelblichen, gelatinösen Massen auf, die sich beim Erwärmen lösen; beim Erkalten gesteht die Lösung gelatinös. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkelrot wird; Wasser scheidet aus der Lösung rote, amorphe Flocken ab.

Usnarsäure.

Mol.-Gewicht 332,09.
Zusammensetzung: 57,81% C, 3,64% H.

$C_{16}H_{12}O_8$.

Vorkommen: In einem Gemisch von Usnea barbata var. dasypoga Ach. und var. hirta L.[2]), in einem Gemisch von Us. plicata L. und verschiedenen Formen von Us. barbata[2]). Ferner in Usnea dasypoga Ach.[3])[4])[5]), Us. florida Hoffm.[3]), Us. cornuta Körber[4]), Us. Schraderi Dalle Torre et Sarnthein[6]), Us. microcarpa Arnold[5])[7]), Us. plicata Nyl.[5]), Us. scabrata Nyl.[5]), Parmelia sinuosa Sm.[4]).

Darstellung: Aus Us. dasypoga wird die Säure bei der Extraktion durch Äther teils in Fraktion A, teils in Fraktion B erhalten und in beiden Fällen durch Erwärmen mit Benzol oder einem Gemisch von Benzol (1) und Ligroin (10) die Usninsäure weggeschafft. Die ungelöst gebliebene Usnarsäure wird durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus heißem Alkohol oder Eisessig krystallisiert die Säure in kleinen, farblosen Nadeln oder Blättchen, die zu sphärokrystallartigen Aggregaten vereinigt sind und in Masse als Pulver erscheinen. Von etwa 230° an färbt sich die Säure rot, dann braun und bildet schließlich bei 265° eine schwarze, poröse Schlacke. Schmeckt stark bitter. Löst sich sehr schwer in Äther, besser in kochendem Alkohol und Eisessig, fast gar nicht in heißem Benzol. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurn bis rotbraun gefärbt. Die Alkalien und deren Carbonate lösen mit gelber Farbe, die bald braun wird. Mit starker Kali- oder Natronlauge oder mit Barytwasser entstehen ziegelrote bis braune Verbindungen. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird die Säure ohne Bildung von Jodalkyl zersetzt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder mit Barytlösung bildet sich neben Kohlensäure ein brauner, amorpher Körper. Konz. Schwefelsäure löst chromrot, später wird die Lösung dunkelbraun; Wasser scheidet hieraus braunrote Flocken ab.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 128 [1906].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 241 [1898].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 431—437 [1900].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 67 [1902].
[5]) Schulte, Diss. Leipzig 1904, S. 20—22.
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 56 [1905].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 297 [1905].

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bilden sich, ähnlich wie bei der Salazinsäure, zwei Acetylderivate, die als α-Diacetylusnarsäure $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$, wohl $2C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$ und als β-Diacetylusnarsäure $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$ anzusprechen sind. Davon bildet die erstere Verbindung zarte weiße, polsterförmig aggregierte Nadeln vom Schmelzp. 209°, wenig löslich in Alkohol, die andere ein weißes Pulver vom Schmelzp. 128°, leicht löslich in Alkohol. Beide Verbindungen geben in der sauer reagierenden, alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

Usnetinsäure.

Mol.-Gewicht 442,21.
Zusammensetzung: 65,12% C, 5,92% H.

$$C_{24}H_{26}O_8 = C_{23}H_{23}O_7 \cdot OCH_3 .$$

Synonym: Stereocaulsäure, Lobarsäure Zopf.

Vorkommen: In Usnea barbata L. (daher der Name der Säure) aus Südamerika[1]), Stereocaulon alpinum Laurer[2])[3]), St. pileatum Ach.[4]). Parmelia saxatilis[5]) var. sulcata Tayl.[3]), var. panniformis Ach.[3]), var. omphalodes L.[6]), P. aleurites Ach.[5]), Lecanora badia Pers.[5]), Lepraria chlorina Ach. aus der Sächsischen Schweiz[7]) (nicht[8])).

Darstellung: Aus Stereocaulon alpinum wird die Säure durch Extraktion mit Äther gewonnen. Der Äther wird fast vollständig abdestilliert, wobei ein Krystallgemisch von Atranorin und Usnetinsäure zurückbleibt, das von der dunklen Mutterlauge befreit, mit wenig kochendem Alkohol behandelt wird, wobei die Usnetinsäure sich löst, welche dann beim Verdunsten der Lösung in zu Polstern vereinigten Nadeln krystallisiert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol oder Äther in kleinen Nadeln, beim langsamen Auskrystallisieren auch in halbkugligen Aggregaten. Schmelzp. 192—193°. Löst sich schwer in kaltem Äther, Alkohol, Benzol oder Chloroform, besser in heißem Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Chloroform, leicht in kochendem Alkohol oder Eisessig. Kali- oder Natronlauge, sowie Ammoniak lösen leicht, kohlensaures Natrium träge; die letztere Lösung wie die Ammoniaklösung ist farblos, die in Ätzalkalien gelb. Die alkoholische Lösung wird nicht durch Chlorkalk gefärbt, dagegen durch wenig Eisenchlorid violett.

Derivate: Das **Ammoniumsalz,** durch Neutralisation der acetonischen Lösung der Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisiert beim Verdunsten der Lösung in weißen Blättchen.

Durch Vermischen der Lösung dieses Salzes mit Chlorbarium fällt das **Bariumsalz** $(C_{24}H_{25}O_8)_2Ba + 2\,H_2O$ aus, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Wird die alkoholische Lösung der Säure mit essigsaurem Barium vermischt und dazu $\frac{n}{10}$-Ammoniak gebracht, so wird ein Niederschlag erhalten, wodurch sich die Usnetinsäure von der mit ihr verwechselten Lobäsäure unterscheidet. Beim Kochen der Usnetinsäure mit Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, spaltet sich Kohlensäure aus derselben ab und bilden sich zwei Körper, die beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther an diesen übergehen. Wird dann der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Kaliumbicarbonat behandelt, so geht der eine Körper, das **Usnetol,** in Lösung, während der andere ungelöst bleibt. Das **Usnetol** $C_{22}H_{28}O_7$ krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 166°, löst sich leicht in Äther, Alkohol, Kaliumbicarbonat oder Barytwasser, reagiert in alkoholischer Lösung neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Der andere Körper krystallisiert ebenfalls in weißen Nadeln, löst sich leicht in Äther, sowie in Barytwasser, dagegen nicht in Kaliumbicarbonat. Der zweite Körper tritt nur in untergeordneter Menge auf. Wird die Auflösung

[1]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1327 [1877].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 57 [1895]; **295**, 273 [1897].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 444, 458, 459 [1900].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 301 [1899].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 272, 277, 284 [1897].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 314 [1899]; **317**, 133 [1901].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 58 [1895].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 66 [1903].

der Usnetinsäure in Kalilauge gekocht, dann etwas Chloroform hinzugebracht, so fluoresciert nun die Lösung grün.

Beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler bildet sich eine Substanz, welche aus kochendem Alkohol in farblosen bei 186—187° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Variolarsäure.

Mol.-Gewicht 422,11.

Zusammensetzung: 62,54% C, 3,34% H.

$$C_{22}H_{14}O_9.$$

Synonym: Ochrolechiasäure.

Vorkommen: In Pertusaria (Variolaria) lactea Nyl.[1][2], Ochrolechia parella var. pallescens L.[3]).

Darstellung: Die Pertuserie wird mit Äther extrahiert, wobei die Hauptmenge der Variolarsäure in der Fraktion A zur Abscheidung gelangt. Die hiervon getrennte Ätherlösung gibt an Kaliumbicarbonat nur noch kleine Mengen von Variolarsäure. Durch Umkrystallisieren der Säure aus heißem Alkohol wird dieselbe rein erhalten. Dabei bleibt die sie in der Flechte begleitende Parellsäure in der Mutterlauge, erkenntlich an der Bildung von Jodmethyl beim Kochen dieser Säure mit Jodwasserstoffsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Alkohol oder Eisessig auf Zusatz von wenig Wasser in langen, zarten Nadeln, Krystallwasser enthaltend, aus Eisessig allein in wasserfreien, bei 282° schmelzenden Prismen. Löst sich schwer in kaltem Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, besser in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig. Wird zur alkoholischen Lösung etwas mehr heißes Wasser zugesetzt, so scheidet sich die Säure in Form einer Gallerte ab, die sich aber bald in mikroskopisch feine, haarartige Nadeln umsetzt. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid purpurn gefärbt, nicht gefärbt dagegen durch Chlorkalklösung. Verdünnte Kali- oder Natronlauge, sowie Soda, lösen die Säure farblos, Ammoniak dagegen mit gelblicher Farbe, die allmählich dunkler wird. Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium und Chlorcalcium flockige Niederschläge, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend. Von Jodwasserstoffsäure wird die Variolarsäure beim Kochen ohne Bildung von Jodalkyl zersetzt.

Derivate: Bleibt die Auflösung von Variolarsäure in Kalilauge 10 Minuten lang stehen, so scheidet dann Salzsäure daraus **Ochrinsäure** ab. Diese Säure krystallisiert in kurzen zu Rosetten angeordneten Prismen vom Schmelzp. 230°, löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sowie in Äther. Ihre alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett, von Chlorkalklösung gelb gefärbt. Verdünnte Kalilauge löst leicht, Salzsäure fällt hieraus die Ochrinsäure in weißen Flocken. Konz. Schwefelsäure löst die Ochrinsäure zunächst farblos; beim Erwärmen wird die Lösung gelb und schließlich dunkelbraun.

Zeorsäure.

Mol.-Gewicht 402,14.

Zusammensetzung: 59,68% C, 4,51% H.

$$C_{20}H_{18}O_9.$$

Vorkommen: In Lecanora sordida Pers. = Zeora sordida Körber, auf Porphyr bei Halle[4]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Chloroform ausgekocht und dann dasselbe bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Dabei scheidet sich die Zeorsäure in feinen Nädelchen ab, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert, sodann in kaltem Natriumcarbonat gelöst werden. Salzsäure sofort hinzugefügt scheidet aus letzterer Lösung die Säure in weißen Flocken ab, welche nochmals aus kochendem Alkohol krystallisiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Alkohol oder Eisessig in feinen langen Nadeln vom Schmelzp. 235—236°. Zersetzt sich beim Schmelzen, schmeckt schwach bitter, wird von Chlorkalk gelb gefärbt. Ihre alkoholische Lösung gibt dagegen

---

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 42 [1902].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 157 [1905].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 561 [1902]; **73**, 154 [1906].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 266 [1897]; **327**, 345 [1903].

mit wenig Eisenchlorid weinrote bis rotbraune Färbung. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig in der Kälte, besser beim Kochen, sehr schwer löslich in kochendem Benzol. Kali- oder Natronlauge, sowie Soda lösen gelb bis gelbgrün; indes werden diese Lösungen bald rotbraun. Gibt nicht die Homofluorescinreaktion. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, alsbald braunrot werdend; schließlich entsteht in dieser Lösung ein brauner, feinkörniger Niederschlag.

Beim Kochen der Säure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler bildet sich neben einem farblosen Harz ein in mikroskopisch kleinen Täfelchen krystallisierender Körper vom Schmelzp. 166—169°, welcher sich in Chloroform gut löst, weniger dagegen in kaltem Alkohol und Äther.

Zweite Gruppe.

Stoffe, deren alkoholische Lösung keine oder kaum Einwirkung auf Lackmus ausübt und die keine Anhydride von Säuren sind.

Areolatin.

Mol.-Gewicht 266,08.

Zusammensetzung: 54,12% C, 3,97% H.

$$C_{12}H_{10}O_7 = C_{11}H_7O_6 \cdot OCH_3 .$$

Vorkommen: In Pertusaria rupestris DC.[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser nach dem Waschen mit Kaliumbicarbonatlösung abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand wird nach dem Abspülen mit Alkohol in heißem Eisessig aufgenommen, worauf beim Erkalten Areolatin krystallisiert, während das Areolin gelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, in Masse blaßgrünlich erscheinende Nadeln vom Schmelzp. 270°. Löst sich wenig in Äther, schwer in kochendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. Die alkoholische Lösung reagiert neutral; sie wird von wenig Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, dabei rotviolett fluorescierend. Löst sich weder in Soda noch in Ammoniak.

Derivate: Beim Erhitzen des Areolatins mit Jodwasserstoffsäure tritt heftiges Schäumen ein, es entweicht Jodmethyl und bildet sich **Areotol** $C_9H_8O_4$, wahrscheinlich nach der Gleichung $C_{12}H_{10}O_7 + HJ = C_9H_8O_4 + CH_3J + CO_2 + CO$. Ohne Zweifel ist daher das Areolatin eine Oxalylverbindung. Das Areotol krystallisiert aus heißem Eisessig mit 1 Mol. H_2O, besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern sublimiert von 220° ab. Löst sich leicht in Alkohol, sowie in Natronlauge und wird aus letzterer Lösung durch Salzsäure flockig gefällt. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral, wird von wenig Eisenchlorid bräunlichpurpurn gefärbt.

Areolin.

Vorkommen und Darstellung: s. unter **Areolatin.**

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, kuglige Krystallaggregate vom Schmelzp. 243°. Löst sich leicht in Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, färbt sich nicht mit Chlorkalklösung, dagegen purpurrot mit wenig Eisenchlorid. Natronlauge und konz. Schwefelsäure lösen mit gelber Farbe, welche mehr und mehr dunkel, schließlich braun wird.

Cladestin.

Vorkommen: In Cladina destricta Nyl.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, der Äther auf ein geringes Volumen abdestilliert, die Abscheidung von l-Usninsäure beseitigt und nun mit einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Natriummonocarbonat gewaschen. Der Äther wird dann abdestilliert und der Rückstand in schwach erwärmten Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von heißem

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 59 [1903].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 452 [1904].

Wasser fällt dann das Cladestin aus, das wiederholt durch Umlösen in heißem Alkohol und Ausfällen mit heißem Wasser gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, mikrokrystallinisches Pulver, färbt sich gegen 240° gelblich und schmilzt bei 252°, unlöslich in Wasser, löslich in Äther oder Benzol. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich übrigens erst bei starker Konzentration und dann als weißes Pulver ab. Seine alkoholische Lösung ist neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot. Unlöslich in Natronlauge, Soda- oder Natriumbicarbonatlösung, sowie in Ammoniak, löst sich aber in konz. Schwefelsäure und zwar mit tiefgelber Farbe, welche beim Erwärmen ponceaurot wird.

Coenomycin.

Vorkommen: In den Podetien von Cladonia Flörkeana Fr. f. intermedia Hepp, sowie in Cladina amauracraea Flörke[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbicarbonat gewaschen und dann verdunsten gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abspülen mit Benzol aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Eisessig in farblosen Tafeln, aus Äther in breiten, dünnen Täfelchen, schmilzt bei 191—192° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in der Wärme in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, in der Kälte weniger löslich. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral, wird von wenig Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Unlöslich in Natriummono- und -bicarbonat, leicht löslich und ohne Gelbfärbung in Kalilauge und Barytwasser, scheinbar unlöslich in konz. Schwefelsäure.

Confluentin.

$C_{26}H_{36}O_8$.

Vorkommen: In Lecidea confluens Fr.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit vielem Äther ausgezogen und dieser dann auf ein kleines Volumen abdestilliert; nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Confluentin ab, das durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol rein erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kurze Prismen, zu sphärokrystallartigen, harten Aggregaten vereinigt, vom Schmelzp. 147—148°, in kaltem Äther und Alkohol schwer löslich, besser löslich beim Erwärmen derselben, in kaltem Chloroform reichlich löslich, sehr schwer löslich in kaltem, besser in kochendem Benzol oder Eisessig. Die alkoholische Lösung rötet Lackmus und färbt sich mit wenig Eisenchlorid bräunlichrot. Konz. Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung.

In Kalilauge löst sich das Confluentin unter Zersetzung, wobei sich Kohlensäure, eine flüchtige, eigentümliche Substanz und ein bei etwa 52° schmelzender Körper bildet, der in kleinen Blättchen krystallisiert und dessen alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid violett färbt.

Cornicularin.

Mol.-Gewicht 460,35.

Zusammensetzung: 72,98% C, 9,63% H.

$C_{28}H_{44}O_5$.

Vorkommen: In Cetraria stuppea Fw. = Cornicularia alpina Schaer.[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, wobei das Cornicularin in der Ätherfraktion C erhalten wird. Die Fraktion wird mit Petroläther erwärmt, das Ungelöste dann in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und dann durch Destillation konzentriert, wobei das Cornicularin ausfällt, das durch Umlösen in heißem Aceton zu reinigen ist.

[1]) Zopf, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **26**, 51 [1905].

[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 307 [1899]; **321**, 37 [1902]. Die im Original angegebene Formel $C_{37}H_{50}O_{10}$ ist durch die einfachere Formel $C_{26}H_{36}O_8$ ersetzt worden, welche weit besser zu den analytischen Resultaten stimmt als die erstere.

[3]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus Äther oder Aceton in weißen, kleinen Sphärokrystallen vom Schmelzp. 230° ab, löst sich ziemlich gut in Äther und Aceton, namentlich beim Erwärmen, ebenso in Benzol oder Chloroform, nicht dagegen in Petroläther, auch nicht in Pottaschelösung. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid tief tintenartig braun. Konz. Schwefelsäure färbt die Substanz gelbrot und löst sie allmählich mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Farbe bald dunkelrotgelb, schließlich dunkelbraunrot.

Latebrid.

Vorkommen: In Lepraria latebrarum Ach. auf Dolomit in der Nähe von Brand (Vorarlberg)[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser mit Kaliumbicarbonat gewaschen und dann abdestilliert. Der Rückstand wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei Atranorin ungelöst bleibt, und dann verdunsten gelassen. Der nunmehrige, krystallinische Rückstand wird in heißem Eisessig gelöst, woraus zweierlei Krystalle anschießen, farblose Nadeln und gelbliche Rhomboeder, welche leicht mechanisch getrennt werden können. Wird dann durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig vollends rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange farblose, blätterige Nadeln vom Schmelzp. 128°. Scheint in höherer Temperatur unverändert destillieren zu können. Löst sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform und Alkohol, namentlich beim Erwärmen. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, wird von wenig Eisenchlorid königsblau, von Chlorkalklösung gelb gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit gelblicher, beim Erwärmen rotbraun werdender Farbe; von konz. Salpetersäure wird es beim Erwärmen nicht verändert; Ammoniak sowie Alkalicarbonate lösen es nicht, wohl aber verdünnte Kalilauge, aus welcher Lösung konz. Kalilauge Latebridkalium als gelatinöse Masse ausfällt. Jedoch verschwindet diese Fällung sehr bald in der Lösung und dann scheidet Salzsäure daraus **Latebrarsäure** aus, welche aus Äther in kleinen farblosen Nadeln krystallisiert, leicht löslich in Äther und Alkohol. Letztere Lösung reagiert sauer und wird von wenig Eisenchlorid königsblau gefärbt. Löst sich in Kalium- oder Natriummonocarbonat, durch Salzsäure daraus in weißen Flocken fällbar.

Das Latebrid ist das Lacton der Latebrarsäure.

Lecidol.

Vorkommen: In Lecidea cinero-atra Ach.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, letztere mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers wird ein Gemenge von Lecidsäure und Lecidol erhalten, das in Alkohol gelöst auf Zusatz von Wasser Lecidsäure abscheiden läßt, während das Lecidol beim Verdunsten der Mutterlauge erhalten wird; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, atlasglänzenden Blättchem vom Schmelzp. 93°. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Kalilauge, wenig in Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung, sowie in Ammoniak, nicht in Wasser oder in Kaliumbicarbonat. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, wird durch wenig Eisenchlorid blauviolett gefärbt, durch Chlorkalklösung blau fluorescierend.

Olivacein.

$C_{17}H_{22}O_6$.

Vorkommen: In Parmelia olivacea L. Ach., auf Keupersandstein[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dieser mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Beim Verdunsten der nunmehrigen Äther

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 544 [1898].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 510 [1898].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 50 [1903].

lösung hinterbleibt ein dunkelbrauner, bald krystallisierender Rückstand, aus welchem kochendes Wasser das Olivacein auszieht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose oder schwach rötliche Nadeln, 1 Mol. H_2O als Krystallwasser enthaltend, und wasserfrei bei 156° schmelzend. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol oder Eisessig, ziemlich gut in kochendem, wenig in kaltem Wasser. Alkoholische Lösung reagiert neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit wenig Chlorkalklösung blutrot.

Olivetorin.

Vorkommen: In Parmelia olivetorum Nylander[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und letzterer nach dem Waschen mit Kaliumbicarbonatlösung etwa auf die Hälfte (etwa der Hälfte des Gewichtes der Flechte gleich) abdestilliert. Der sich hierbei abscheidende Körper ist das Olivetorin, das durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig rein zu erhalten ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 143°, ziemlich schwer löslich in Äther, etwas besser in Benzol, namentlich in der Wärme. Alkohol löst gut; diese Lösung reagiert neutral, färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalklösung blutrot. Verdünnte Natronlauge löst farblos; beim Erwärmen wird die Lösung aber gelblich. Auch Ammoniak löst, jedoch erzeugt Chlorbarium darin einen krystallinischen Niederschlag von Olivetorin. In Soda-, Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung löst es sich nicht, Bariumhydroxyd sowie Bariumperoxydlösung färben es zunächst nicht, nach einiger Zeit nimmt es im letzteren Falle gelbliche Färbung an, während sich die Lösung selbst gelblich färbt.

Orcin.

$C_7H_8O_2$.

Vorkommen: In Roccella peruensis Krempelh, R. Montagnei Bél. und R. tinctoria DC., namentlich in deren Apothecien[2]). Der Nachweis beruht jedoch auf Täuschung durch gewisse Farbenreaktionen[3]).

Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften usw. s. unter Phenole.

Physodin.

$C_{20}H_{22}O_{15}$.

Vorkommen: In Parmelia physodes L.[4]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther ausgezogen und das sich bei der Destillation dieser Lösung abscheidende Krystallpulver durch Umlösen aus siedendem Alkohol gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vollkommen gereinigt erweist es sich bei 190facher Vergrößerung als Aggregate nadelförmiger, vierseitiger abgestumpfter Säulen, schmilzt bei 125°, schwillt aber kurz vorher zu einem dunkelroten Körper auf. Rein ist es in Äther und gewöhnlichem Alkohol unlöslich, löslich aber in siedendem abs. Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst anfänglich violett, später geht die Farbe ins Rosenrote über. Ammoniak sowie Kalilauge lösen mit gelber Farbe, die bald dunkler wird.

Derivate: Der rote Körper, welcher beim Erhitzen des Physodins nahe des Schmelzpunktes oder beim Auflösen in konz. Schwefelsäure entsteht, wird **Physodein** genannt, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{18}O_{13}$. Es würden also dem Physodin 2 Mol. H_2O in beiden Fällen entzogen worden sein.

Anmerkung. Die Untersuchung stammt aus dem Jahre 1856, wo der Gehalt der fraglichen Flechte an Caprarsäure und Atranorin, die beide schwer löslich in Äther sind, noch nicht bekannt war.

---

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 47 [1903].

2) Ronceray, Bulletin Soc. Chim. Paris [3] **31**, 1097 [1904]. — Pharmaceutical Journ. [4] **19**, 734 [1904].

3) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 138 [1906]. — Mitteilung von Senft an Hesse [1908].

4) Gerding, Chem. Centralbl. **1856**, 684.

Physol.

$C_{23}H_{26}O_6$.

Vorkommen: In Parmelia physodes L., Ach.[1]) (wurde 1897 in genannter Flechte aufgefunden, konnte aber bis 1909 in derselben Flechte und von demselben Standorte nicht wiedergefunden werden).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, dieser auf ein geringes Volumen abdestilliert, wobei sich Atranorin und Caprarsäure in der Hauptsache abscheiden und das Filtrat hiervon mit Kaliumbicarbonat gewaschen. Die nunmehrige Ätherlösung wird verdunsten gelassen und der Rückstand mit kaltem Äther behandelt, der das Physol löst und beim Verdunsten zurückläßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in Aceton oder Äther als ein schwach gelbliches Öl zurück, das im Exsiccator schließlich eine bräunliche, feste Masse wird, welche gegen 90° zu sintern beginnt, aber erst bei 145° schmilzt und dann schäumt. Löst sich leicht in Äther, Chloroform und Alkohol; letztere Lösung reagiert neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung, während dieselbe durch Chlorkalklösung erst intensiv rot, dann braunrot und bei weiterem Zusatz von Chlorkalk hellgelb wird. Löst sich nicht in Kaliumbicarbonat, dagegen in Kaliummonocarbonat, sowie in Ammoniak.

Das Physol verhält sich anscheinend zu Physodsäure wie der Äthylalkohol zur Essigsäure: $C_{23}H_{26}O_6 : C_{23}H_{24}O_7$.

Pikrolichenin.

S. unter **Pikrolicheninsäure.**

Roccellinin.

$C_{18}H_{16}O_7$.

Vorkommen: In einer Orseilleflechte vom Kap der Guten Hoffnung[2]), angeblich Roccella tinctoria, ferner in Reinkella lirellina, Darbishire[3]).

Darstellung: Die erstere Flechte wird mittels verdünnter Kalkmilch ausgezogen, diese Lösung mit Salzsäure übersättigt und der gallertartige Niederschlag mit Alkohol gekocht, wobei die vorhandene Lecanorsäure zersetzt und verestert wird, während das Roccellinin sich nicht verändert. Oder die Reinkella wird mit Äther extrahiert, aus welchem sich das Roccellinin abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Haarfeine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 182°, gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid prächtig blaue Färbung, mit Chlorkalklösung gelbgrüne Färbung, welch letztere auf weiteren Zusatz von Chlorkalk wieder verschwindet. Löst sich kaum in kaltem Alkohol oder Äther. Die alkoholische Lösung rötet Lackmus, die Substanz dürfte daher eine Säure sein. Löst sich indes bei gewöhnlicher Temperatur träge in Ammoniak oder Soda, leicht jedoch beim Erwärmen. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbarium einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, mit Bleizucker einen weißen, amorphen flockigen Niederschlag.

Solorinin.

Vorkommen: In Solorina crocata L.[4]).

Darstellung: Wird aus der braunroten Mutterlauge der Solorinsäure (s. diese) erhalten und von der restierenden Solorinsäure durch erwärmtes Benzol getrennt, welches das Solorinin ungelöst läßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet farblose, schmale Blättchen, welche von 170° an allmählich schmelzen und bei 230° eine braunrote Schmelze geben, während

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 415 [1898].
[2]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 69 [1848].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 271 [1898].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 307 [1909].

sich im oberen Teile des Schmelzröhrchens farblose Krystalle absetzen, welche durch Chlorkalk blutrot werden. In Aceton, Alkohol, Eisessig ist es in der Kälte schwer, in der Wärme etwas besser löslich, in Benzol selbst beim Kochen kaum löslich. Natron- und Kalilauge lösen leicht und ohne Gelbfärbung. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, wird nicht durch Eisenchlorid gefärbt, dagegen wird die Krystallmasse durch Chlorkalklösung blutrot. Die Lösung in verdünnter Kalilauge fluoresciert nach dem Kochen und folgendem Zusatz von Chloroform deutlich grün. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

Sphärophorin.

$C_{28}H_{34}O_8$.

Vorkommen: In Sphaerophorus fragilis L. und Sph. coralloides Pers.[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, dann durch Natriumbicarbonat entsäuert und nun vollständig abdestilliert, wobei das Sphärophorin zurückbleibt, das durch wiederholtes Umlösen aus heißem Benzol gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol krystallisiert es in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 136—137°, löst sich leicht in kaltem Äther, Chloroform, schwer in kaltem Benzol oder Eisessig, reichlich dagegen beim Kochen. Kalilauge löst leicht und ohne Gelbfärbung, Soda kalt schwer, warm besser, Natriumbicarbonat dagegen nicht. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett. Chlorkalk färbt die Krystalle nicht. Beim Kochen der Auflösung in Natronlauge entsteht eine Substanz, welche die Lösung nach dem Zusatz von Chloroform grün fluorescieren läßt.

Stictinin.

Vorkommen: In Stictina gilva Thunb. vom Kap[2]).

Darstellung: Die ätherische Extraktlösung wird bis auf ein geringes Volumen abdestilliert, das sich hierbei abscheidende Stictinin mit wenig Äther abgespült und aus heiß gesättigter Benzollösung umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bildet zu kleinen Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 260—261°, sehr schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, wenig besser beim Kochen, in kaltem Chloroform schwer, in heißem leicht löslich. Wenig Eisenchlorid färbt die neutral reagierende alkoholische Lösung rotviolett. Verdünnte Kalilauge löst kalt schwer; nach dem Kochen und Zusatz von Chloroform fluoresciert diese Lösung grün. Konz. Schwefelsäure färbt es zinnoberrot und löst es endlich mit orangeroter Farbe; Wasser bewirkt in dieser Lösung einen farblosen Niederschlag.

Strepsilin.

Vorkommen: In Cladonia strepsilis Ach.[3]).

Darstellung: Die Flechte wird wiederholt mit Äther ausgekocht und der Äther aus den vereinigten Auszügen fast ganz abdestilliert. Die sich nun abscheidende Krystallmasse wird durch Waschen mit wenig Benzol von braunen Schmieren befreit, dann das Ungelöste aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Die nunmehrige Krystallmasse läßt bei der Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung das Strepsilin ungelöst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig scheidet es sich in aus Platten zusammengesetzten kleinen Aggregaten ab, von denen jede Platte von sechs rhombischen Flächen begrenzt ist, die denen der gegenüberliegenden parallel sind. Der spitze Winkel der Breitflächen beträgt etwa 68°. Die Krystalle sind spaltbar parallel der schmalen Fläche. Löst sich schwer in kochendem Äther und Alkohol, leicht in kochendem Eisessig, aus welchem

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 341, 345 [1898]; **340**, 277 [1905].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 66 [1905].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 332 [1903].

es beim Erkalten zum größten Teil krystallisiert. Die alkoholische, schwach sauer reagierende Lösung wird durch wenig Eisenchlorid schön cyanblau gefärbt. Chlorkalklösung färbt die Krystalle lebhaft olivengrün. Kalilauge löst die gegen 340° schmelzende Substanz leicht und mit gelber Farbe, Sodalösung, Natriumbicarbonat, sowie Bariumhydroxydlösung lösen schwer, jedoch färbt letztere die Substanz citronengelb bis gelbgrün. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, alsbald blau werdender Farbe, die sich bald ins Blaßrote bis Blauviolette umändert.

Sitz: In der Rinde der Flechte, welche deshalb nach vorheriger Behandlung mit Kalilauge durch Chlorkalklösung blaugrün wird.

III. Gefärbte Substanzen.

Erste Gruppe.

Usninsäuresippe.

Placodiolsäure.

Mol.-Gewicht 334,14.
Zusammensetzung: 61,05% C, 5,43% H.

$$C_{17}H_{18}O_7.$$

Synonym: Placodiolin.

Vorkommen: In Placodium chrysoleucum Sm. und Pl. opacum Ach.[1]).

Darstellung: Der Ätherauszug dieser Flechten wird abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit verdünnter wässeriger Natriumbicarbonatlösung extrahiert, letztere Lösung mit Salzsäure übersättigt und der Niederschlag wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach grüngelbliche Blättchen und Tafeln, dem monoklinen Krystallsystem angehörig, vom Schmelzp. 156—157°, zeigt in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{17} = -238°$. Löst sich leicht in Chloroform und in heißem Alkohol; kalter Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig lösen weniger leicht, Petroläther löst ziemlich schwer. Löst sich leicht und mit gelber Farbe in den Alkalien, weniger leicht in deren Carbonaten. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid oder Chlorkalklösung keine Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht nach Zusatz von Chloroform keine grün fluorescierende Lösung. Die in Soda gelöste Säure reduziert Permanganat augenblicklich.

Anmerkung. Es bedarf weiterer Versuche, um darzutun, ob diese Säure der Usninsäuresippe angehört oder nicht.

Usninsäure, d-, l-, und dl.

Mol.-Gewicht 344,13.
Zusammensetzung: 62,76% C, 4,68% H.

$$C_{18}O_{16}H_7.$$

```
           O       CO
           ·       ·
CH3 · CO · C : C—C : C—CH · C8H11
           ·     |     ·
          CO —   O     COOH
```

Synonym: Usnein.

Erklärung: Die Usninsäure ist in drei Formen erhältlich, davon kommt die d- und l-Usninsäure je für sich in den Flechten vor; wenigstens ist bis jetzt das Zusammenvorkommen beider Formen, welches zu d, l-Usninsäure führen würde, in der Natur noch nicht beobachtet worden.

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 286—288 [1897]; **340**, 295 [1897]; **346**, 82—84 [1906].

d-Usninsäure.

Vorkommen: In Usnea barbata L.[1][2][3] und allen Formen derselben, nämlich U. hirta L.[1][4][5][6], U. florida L.[1][4][7][8][9], U. dasypoga Ach.[4][10][11][12], U. ceratina Ach.[7][10][11][12], U. plicata L.[1][8][9], U. longissima L.[4][10][13][14], U. sorediifera Arn.[15], U. cornuta Körber[12][16], U. microcarpa Arn.[17], U. articulata Link[18], U. var. intestiniformis Nyl.[19], Alectoria canariensis[18], Ramalina calicaris[20], R. fraxinea L.[3][20][21], R. farinacea L.[3][4][8][14], R. subfarinacea Nyl.[22], R. strepsilis[3], R. thrausta Ach.[23], R. kullensis Zopf[22], R. ceruchis Ach.[7], R. yemensis Ach.[18], R. Londroënsis Zopf[22], R. dilacerata Hoffm.[22], R. scopulorum Dicks.[22], R. obtusata Arn.[22], R. pollinaria Westr.[3][7][14], R. fastigiata Pers.[20][21][24], Evernia thamnodes Flotow[14], E. divaricata L.[3][14], nicht[8][10][18], E. prunastri L.[3][7][14][21], nicht[4], Platysma Oakesianum Tuck.[15], Parmelia caperata L.[7][8], P. conspersa Ehrh.[3][4][7][14], P. incurva Pers.[3][25], P. sinuosa Sm.[12][16], P. Mougeotii Schaer.[26], Placodium saxicolum var. vulgare Poll.[7][8], Haematomma ventosum L.[1][3][8][27][28], Lecanora sulphurea Hoffm.[3], Nephroma arcticum L., Fr.[7][29], N. antarcticum Jacq.[29], Cladina silvatica Hoffm.[7][8][10][24][25][30], Cladonia alcicornis Leight.[18], Lepraria latebrarum Ach., aus der Sächsischen Schweiz[4] und in Parmelien auf amerikanischen Cinchonarinden[31].

Darstellung: Die Flechten werden mit Chloroform, Benzol, verdünnter Kalkmilch mit oder ohne Zusatz von Weingeist, am besten mit Äther extrahiert. Im letzteren Falle wird die Säure eventuell in allen drei Fraktionen erhalten, am geringsten in der Fraktion B, am meisten in Fraktion C. Bei großen Mengen von Usnea oder Cladonia oder Cetraria (nivalis, cucullata) empfiehlt sich auch die Anwendung von Benzol. Die Benzollösung wird dann durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, wobei sich die Usninsäure abscheidet, während Wachssubstanzen usw. gelöst bleiben. Sofern die rohe Usninsäure frei von anderen Flechtensäuren ist, kann dieselbe sofort durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol oder Chloroform gereinigt werden, im andern Falle ist sie aber in das leicht krystallisierende Kaliumsalz überzuführen und aus diesem alsdann abzuscheiden. Diese Überführung in das Kaliumsalz erscheint namentlich dann nötig, wenn die Säure von Atranorin begleitet wird, da dieses leicht

---

[1] Knop, Annalen d. Chemie **49**, 103, 104 [1844].
[2] Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1458 [1875].
[3] Salkowski, Annalen d. Chemie **314**, 97ff. [1901].
[4] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 1—12, 23, 67 [1903].
[5] Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 323, 328 [1903].
[6] Widman, Annalen d. Chemie **310**, 230 [1900]; **324**, 139 [1902].
[7] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 236, 240, 241, 243, 247, 249, 255, 273, 435, 442 [1898].
[8] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 322—332, 431, 437 [1900].
[9] Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 77 [1904].
[10] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 470, 481 [1898].
[11] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 120 [1906].
[12] Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 62, 64, 67, 69 [1902].
[13] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 523—528 [1901].
[14] Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 282, 293, 299, 300, 303, 307—309 [1897]; **317**, 137 [1901].
[15] Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 107.
[16] Salkowski, Annalen d. Chemie **319**, 391 [1901].
[17] Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 292, 296, 305 [1905].
[18] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 537, 539, 540, 551 [1902].
[19] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 4, 31 [1907].
[20] Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 343 [1861].
[21] Stenhouse, Annalen d. Chemie **68**, 97, 104 [1848].
[22] Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 13, 17, 20, 21, 23 [1907].
[23] Paternò, Atti della R. Accad. dei Lincei [3] **12** [1882]; Gazzetta chimica ital. **1882**, 231.
[24] Rochleder u. Heldt, Annalen d. Chemie **48**, 9 [1843].
[25] Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 334 [1900].
[26] Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 86, 106, 126 [1906].
[27] Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 31, 51 [1895].
[28] Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 253 [1897].
[29] Zopf, Annalen d. Chemie **364**, 302, 304 [1909].
[30] Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 327 [1898].
[31] Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 158 [1895].

zur Bildung eines Gemenges mit Usninsäure Veranlassung gibt, das bei 174—175° schmilzt (β-Usninsäure, Cladoninsäure)[1])[2])[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol oder Chloroform krystallisiert die Säure in derben, gelben rhombischen Prismen, aus Eisessig in schönen gelben Nadeln. Löst sich wenig in kaltem Alkohol, besser in heißem, ebenso in Äther und Petroläther, leicht dagegen in kochemdem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kaltem Chloroform, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot. Schmelzp. 195—197°, zeigt in Chloroform bei $c = 2\ [\alpha]_D^{15} = +495°$. Löst sich in ziemlicher Menge in alkoholischer Natriumacetatlösung, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden; beim Verdunsten der Lösung oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich die gelöste Säure wieder ab. In kohlensauren Alkalien löst sich beim Erwärmen die Säure leicht und wird von einem Überschuß derselben als das betreffende Alkalisalz abgeschieden. Mit Jod in Kalilauge erhitzt bildet sich aus der Säure Jodoform, dagegen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. kein Jodalkyl.

Derivate: Die Usninsäure ist einbasisch, vermag aber infolge Lösung der Ketonbindungen mit Baryt, Strontian oder Kalk auch basische Verbindungen zu bilden.

Kaliumsalz $C_{18}H_{15}O_7K$ krystallisiert aus Wasser oder schwachem Alkohol in blaßgelben Blättern mit $3\,H_2O$, aus starkem Alkohol in kleinen Nadeln mit $1\,H_2O$.

Natriumsalz $C_{18}H_{15}O_7Na + 2\,H_2O$, blaßgelbe Nadeln.

Bariumsalz $(C_{18}H_{15}O_7)_2Ba + 4\,H_2O$, kleine, weiße Nadeln, leicht löslich in starkem Alkohol, wenig in schwachem Alkohol.

Strontiumsalz $C_{18}H_{14}O_7Sr + 2\,H_2O$, durch Erhitzen der Säure mit Strontianhydrat erhalten, bildet gelbliche Prismen.

Calciumsalz $(C_{18}H_{15}O_7)_2Ca + 4\,H_2O$, weißer, flockiger Niederschlag, kaum in Wasser löslich. Bei der Behandlung desselben mit verdünnter Kalkmilch löst es sich mit gelber Farbe unter Bildung des Salzes $C_{18}H_{14}O_7Ca$, während sich beim Kochen mit Kalkmilch ein amorphes Salz bildet, das $C_{18}H_{14}O_7Ca + CaH_2O_2$ zu sein scheint.

Bleisalz $(C_{18}H_{15}O_7)_2Pb + 2\,H_2O$ ist ein weißer flockiger Niederschlag.

Kupfersalz $(C_{18}H_{15}O_7)_2Cu$, apfelgrüner Niederschlag.

Silbersalz $C_{18}H_{15}O_7Ag$, dichter, weißer Niederschlag.

d-Benzoylusninsäure $C_{18}H_{15}(C_7H_5O)O_7$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Usninsäure in alkalischer Lösung erhalten, bildet orangefarbene, monokline Prismen vom Schmelzp. 218—220° [4]).

Auch eine **Dibenzoylverbindung** $C_{18}H_{16}(C_7H_5O)_2O_8$ läßt sich darstellen[4]), jedoch konnten beide Verbindungen von anderer Seite[5]) nicht wieder erhalten werden.

d-Oxim $C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot OH$. Die alkoholische Lösung der Säure wird mit 2—4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat vermischt und nach einigen Stunden mit Essigsäure ausgefällt, die Fällung mit 3 proz. alkoholischer Salzsäure behandelt. Stark glänzende gelbe, rechtwinklige Blätter vom Schmelzp. 240—241°, leicht löslich beim Erwärmen in Methyl- oder Äthylalkohol, wenig löslich darin bei gewöhnlicher Temperatur, leicht löslich in Chloroform oder Essigäther, kaum in Benzol. In Chloroform ist $[\alpha]_D^{14} = +495{,}7°$. Essigsäureanhydrid verwandelt es in **d-Usninsäureacetoxim** $C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot O \cdot C_2H_3O$, Blätter, deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid schwarzviolett färbt. Beim Erwärmen verschwindet letztere Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Schmelzp. 200°.

d-Usninsäureoximanhydrid $C_{17}H_{15}O_4{<}^{\!/\!/N}_{\,CO}{>}O$. d-Usninsäure wird in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Hydroxylaminacetat vermischt. Krystallisiert aus der stark konz. Lösung in langen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 230°, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol.

Methylat des d-Usninsäureoximanhydrids $C_{19}H_{19}O_7N = C_{18}H_{15}O_6N + CH_4O$. Das Oximanhydrid löst sich beim Kochen in Natriummethylalkohol auf; wird die Lösung mit Essigsäure übersättigt und abgedampft, so scheidet sich dann fragliche Verbindung ab; bildet schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 147°, leicht löslich in kalter Kalilauge und lauwarmer Sodalösung.

---

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 343 [1861].
[2]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1324 [1877]; **30**, 358 [1897].
[3]) Paternò u. Oglialora, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1100 [1877].
[4]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **30**, 97 [1900].
[5]) Widman, Annalen d. Chemie **324**, 139 [1902].

d-anti-Usninsäureoxim. Aus den Mutterlaugen des d-Usninsäureoximanhydrids wird das d-anti-Usninsäureoxim erhalten, das sich in stark verdünnter Kalilauge leicht löst, daraus durch Essigsäure gefällt wird, aber beim Umkrystallisieren mehr oder weniger in das Anhydrid übergeht. Wird dieses Anhydrid mit 15 T. Eisessig und 4 T. konz. Schwefelsäure erwärmt und dann kurze Zeit gekocht, dieses zweimal wiederholt, so wird ein braunes Pulver erhalten, ein Umlagerungsprodukt, das isomer zu d-Usninsäureoxim $C_{18}H_{17}NO_7$ ist. Feine Nadeln vom Schmelzp. 255°, unlöslich in Benzol und kalter Sodalösung, leicht löslich in warmer Sodalösung und in Alkalien. Seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv grünschwarz gefärbt.

d-iso-Usninsäureoximanhydrid $C_{18}H_{15}O_6N$ entsteht neben dem obigen Oxim und geht bei der Behandlung der Rohmasse mit kalter Kaliumcarbonatlösung in diese über, fällbar daraus durch Essigsäure. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert es in farblosen Tafeln, schwer löslich in kochendem Methylalkohol, sehr schwer löslich in kochendem Benzol und Essigäther, leicht löslich in heißem Eisessig. Beginnt bei 230° sich zu färben und schmilzt bei 255° unter Gasentwicklung. Seine alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Semicarbazon $C_{19}H_{19}O_7N_3 = C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Die Säure wird in wenig heißem Benzol gelöst, dazu eine größere Menge siedender Alkohol gebracht und dann eine konz. Lösung von salzsaurem Semicarbazid. Leicht zersetzlich, krystallisierbar, gelb gefärbt und in kalter Natronlauge löslich. Zersetzt sich plötzlich bei 219—220°. Löst sich sehr schwer in kochendem Alkohol, ziemlich leicht aber nach Zusatz von etwas Wasser.

d-Usninsäureanilid $C_{18}H_{15}O_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Erhitzen von d-Usninsäure mit Anilin zu erhalten. Aus Ligroin in schönen vierseitigen Pyramiden und mehrflächigen Krystallen. In Chloroform äußerst leicht löslich und daraus sich beim Verdunsten derselben gelatinös abscheidend. Zeigt in Chloroform $[\alpha]_D^{16} = +286°$. Hydroxylamin erzeugt daraus das bei 220—230° schmelzende **d-Usninsäureoximanilid** $C_{24}H_{22}O_5N_2$, hochgelbe, glänzende Prismen, in Kalilauge leicht löslich.

d-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid $C_{30}H_{26}O_4N_4 = C_{18}H_{16}O_7 + 2\,C_6H_8N_2 - 3\,H_2O$. d-Usninsäure und Phenylhydrazin wird in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Kurze, mehrflächige Krystalle vom Schmelzp. 233°, in Alkohol schwer löslich.

l-Usninsäure.

Vorkommen: In Alectoria sarmentosa Ach.[1][2][3]), A. ochroleuca Ehrh.[3][4]), Cetraria cucullata Bel.[3][4]), C. pinastri Scop.[5][6][7]), C. juniperina Ach.[5][8]), var. tubulosa Schaer.[5][8]), C. nivalis L.[10]), C. complicata Laurer.[11]), C. diffusa Nyl.[3]), Cladina alpestris L.[4][12][13]) var. spumosa Flk.[14]), var. laxiuscula Del.[11]), Cl. uncialis L.[3][15]), Cl. destricta Nyl.[9][14][16]), Cl. amauracraea Flk.[3][13]), Cl. condensata Flk.[17]), Cladonia cyanipes Sommf.[2][3]), Cladonia incrassata Flk.[3][18]), Cl. deformis L.[2][3]), Cl. pleurota[11]), Cl. coccifera L. f. stemmatina, Cl. bellidiflora Ach.[1]), Cl. fimbriata L. var. tubaeformis Hoffm. und var. fibula Hoffm.[19]).

1) Knop, Annalen d. Chemie **49**, 103, 104 [1844].
2) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 327—330, 334 [1900].
3) Salkowski, Annalen d. Chemie **314**, 97ff. [1901].
4) Zopf, Annalen d. Chemie **306**, 298 [1898].
5) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 317 [1898].
6) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 322—332 [1900]; **65**, 552 [1902].
7) Zopf, Beihefte z. Botan. Centralbl. **1903**, 99.
8) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 110 [1895].
9) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 335, 336 [1903].
10) Widman, Annalen d. Chemie **310**, 230 [1900].
11) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 107.
12) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 25 [1903].
13) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 328, 329 [1898].
14) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 84, 88, 103, 108, 122 [1906].
15) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 71 [1902].
16) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 452 [1904].
17) Zopf, Annalen d. Chemie **352**, 35 [1907].
18) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 304 [1905].
19) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

— Biatora Lightfootii Sm. f. commutata[1]), Placodium chrysoleucum Sm.[1])[2])[3]), Pl. opacum Ach.[1])[4]), Pl. crassum Huds.[5]), Pl. Lagascae Ach.[5])[6]), Pl. gypsaceum[2])[5]), Lecanora varia Ehrh.[5])[7]), Haematomma coccineum Dicks.[1])[2])[5])[8])[9]).

Darstellung: Dieselbe wie die der d-Usninsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sind dieselben wie die der d-Usninsäure, mit Ausnahme des Drehungsvermögens, das für diese Säure $[\alpha]_D^{26} = -495°$ in Chloroformlösung ist.

Derivate: Kaliumsalz $C_{18}H_{15}O_7K + 3\,H_2O$, lange, blaßgelbe Nadeln und **Natriumsalz** $C_{18}H_{15}O_7Na + 2\,H_2O$, blaßgelbe Nadeln, in bezug der Löslichkeit dem entsprechenden d-Usninsäuresalze gleich.

l-Usninsäureoxim $C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot OH$ und l-Usninsäureacetoxim haben die gleichen Eigenschaften wie die entsprechenden d-Usninsäureverbindungen, mit Ausnahme der optischen Drehung.

dl-Usninsäure.

Entsteht beim Zusammenlösen gleicher Teile der d- und l-Usninsäure in Benzol, Eisessig oder Alkohol und Kochen dieser Lösungen oder beim Schmelzen der beiden Säuren für sich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast dieselben wie die der Ausgangssäuren, ist dagegen optisch inaktiv und schmilzt bei 191—192°.

Derivate: Kaliumsalz $C_{18}H_{15}O_7K + H_2O$, kleine, platte Nadeln und vierseitige, fast quadratische Blättchen.

Natriumsalz $C_{18}H_{15}O_7Na + 2\,H_2O$, blaßgelbes, mikrokrystallinisches Pulver.

Piperidinsalz $C_{18}H_{16}O_7 \cdot NC_5H_{11}$, platte Nadeln oder Blätter, verlieren bei 140° allmählich alles Piperidin.

dl-Usninsäureoxim $C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot OH$ bildet kleine Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 243—244°, ist in kochendem Alkohol oder Eisessig sehr schwer löslich.

dl-Usninsäureacetoxim $C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot OC_2H_3O$, krystallisiert aus Essigäther in hellgelben, platten Nadeln und Blättern, beginnt bei 192° zu erweichen und schmilzt bei 194° unter Gasentwicklung.

anti-dl-Usninsäureoxim $C_{18}H_{16}O_6 : N \cdot OH$, bleibt in der Mutterlauge vom dl-Usninsäureoximanhydrid gelöst, aus welcher es sich bei starker Konzentration als ein gelbweißes Pulver absetzt. Schmilzt bei etwa 208°; seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid schwarzviolett gefärbt. Beim Erwärmen verschwindet letztere Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein.

dl-Usninsäureoximanhydrid $C_{17}H_{15}O_4{<}^{/\!/N}_{CO}{>}O$. 2 T. dl-Usninsäure werden in siedendem Benzol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminacetat versetzt. Scheidet sich aus kochendem Essigäther beim Erkalten in Kuben oder Tafeln von rhombischer oder länglich sechsseitiger Form ab. Schmelzp. 235°. Seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid sehr schwach braun gefärbt.

dl-Usninsäureamid $C_{18}H_{15}O_6 \cdot NH_2$. dl-Usninsäure wird mit konz. Ammoniak zwei Minuten lang gekocht. Aus Eisessig rhombische Tafeln vom Schmelzp. 245—246°, in kochender Sodalösung unlöslich, langsam löslich in kalter Kalilauge, allmählich Ammoniak entbindend.

mp-Toluylenamid der dl-Usninsäure $C_{18}H_{15}O_6 \cdot NH \cdot C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2}$, kleine, gelblichweiße, undeutliche Krystalle, schmilzt unter Zersetzung bei 217°, löst sich nicht in kalter, aber in warmer Kalilauge.

dl-Usninsäuresemicarbazon $C_{19}H_{19}O_7N_3$, schmilzt bei 211°, ist gelb gefärbt und läßt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren.

---

[1]) Zopf Annalen d. Chemie **346**, 82, 84, 88, 108, 122 [1906].
[2]) Salkowski, Annalen d. Chemie **314**, 97ff. [1901].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 284, 286 [1897].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 292, 296, 304, 305 [1905].
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 246, 249, 273 [1897].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 114, 117, 118 [1901].
[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 49, 57 [1905].
[8]) Knop Annalen d. Chemie **49**, 103, 104 [1844].
[9]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 31,51 [1895].

dl-Usninsäureanilid $C_{24}H_{21}O_6N$, kleine, schiefe Kuben vom Schmelzp. 232°, äußerst schwer löslich in kochendem Alkohol; schwer löslich in heißem Benzol, besser löslich in Eisessig, unlöslich in kochender Sodalösung, träge löslich und mit gelber Farbe in kalter Kalilauge.

dl-Usninsäurebisphenylhydrazidanhydrid $C_{30}H_{26}O_6N_4$, löst sich ziemlich leicht in heißem Benzol, schwer in kochendem Eisessig und Essigäther, unlöslich in Alkohol, schmilzt unter Zersetzung bei 267°.

Decarbousninsäure.[1)2)3)4)]

$C_{17}H_{18}O_6$.

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad O \;\; — CO \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH : C—C : C \cdot CH \cdot C_8H_{11} \\ \quad\quad\quad OH \quad COOH \end{array}$$

Synonym: Decarbousnein.

Darstellung: Usninsäure (d-, l- oder dl-) wird mit Methylalkohol, Alkohol, Propylalkohol, Aceton oder Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, wobei Decarbousninsäure und Kohlensäure entsteht: $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2$. Am besten wird das vierfache Gewicht Alkohol genommen und 4—6 Stunden auf 150° erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast weiße, lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 176—177°, beim Erwärmen leicht löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot, mit mehr tintenartig grünlichschwarz. Optisch inaktiv, reagiert stark sauer, löst sich in Kalilauge und lauwarmer Sodalösung mit gelber Farbe. Reduziert Permanganat sofort.

Derivate: Die Säure ist zweibasisch; die mit Alkali neutralisierte Lösung gibt mit Schwermetallsalzen amorphe, flockige Niederschläge. Das **Ammoniumsalz** $C_{17}H_{16}O_6 \cdot (NH_4)_2$ bildet kleine, gelbe Nadeln, geht im Vakuumexsiccator unter Verlust von Ammoniak in $C_{17}H_{17}O_6 \cdot NH_4$ über.

Acetyldecarbousninsäure $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)O_6$ entsteht beim Erwärmen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 85°. Feine, weiße Nadeln, bei 112°[2)], 120—121°[4)] schmelzend. Die alkoholische Lösung gibt mit sehr wenig Eisenchlorid blauviolette, mit mehr braunrote, unter Umständen dunkelgrüne Färbung.

Oximanhydrid $C_{17}H_{17}O_5N$. Haarfeine, weiße Nadeln, in kochendem Methyl- oder Äthylalkohol schwer löslich. Schmelzp. 214°. **Acetyloxim** $C_{17}H_{16}O_4 : N \cdot OC_2H_3O$. Das Oximanhydrid wird eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid gekocht. Kleine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 142°, in warmem Holzgeist oder Alkohol sehr leicht löslich, in kaltem Holzgeist oder in Äther schwer löslich, in kalter Natronlauge unlöslich. Von letzterer wird es beim Erwärmen verseift und dabei ein Körper erhalten, der um 2—3° höher schmilzt als das Anhydrid, auch anders krystallisiert, sich jedoch leicht in kalter Natronlauge löst und dessen alkoholische Lösung wie die des Anhydrids durch Eisenchlorid grünschwarz gefärbt wird.

Decarbousninsäureanilid $C_{17}H_{17}O_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Alkoholische Lösung von Decarbousninsäure wird mit (2 Mol.) Anilin 3—4 Stunden lang gekocht. Lange, feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 235°. In kochendem Eisessig leicht löslich und daraus beim Erkalten in zarten Nadeln krystallisierend. Kalte Kalilösung löst langsam, kochendes Essigsäureanhydrid träge; nach kurzem Kochen scheiden sich aus letzterer Lösung dicke Krystalle ab, die unter 235° schmelzen.

Decarbousninsäurebisphenylhydrazidanhydrid $C_{17}H_{16}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2 = C_{17}H_{18}O_6 + 2\,C_6H_8N_2 - 3\,H_2O$. Alkoholische Lösung von Decarbousninsäure, Phenylhydrazin und Essigsäure wird eine Stunde lang gekocht. Aus Alkoholbenzol feines Pulver oder lanzettförmige Blättchen vom Schmelzp. 210°, unlöslich in kalter Kalilauge. Semicarbid erzeugt mit Decarbousninsäure ein Hydrazon $C_{17}H_{20}O_5N_2 = C_{17}H_{18}O_6 + NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl - NH_4Cl - CO_2$, das bei 237° schmilzt und dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid schwarz gefärbt wird.

1) Paternò, Gazzetta chimical ital. **6**, 113 [1876]; **12**, 234 [1882].
2) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 165 [1895].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 52 [1895].
4) Widman, Annalen d. Chemie **310**, 267 [1900].

Isodecarbousninsäure.

$C_{17}H_{18}O_6$.

Bei der Darstellung der Decarbousninsäure bleibt die Isodecarbousninsäure in der Mutterlauge. Aus dem daraus erhaltenen Säuregemenge wird dieselbe durch wiederholtes Umlösen in Alkohol gewonnen[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose platte Nadeln oder langgestreckte Blätter vom Schmelzp. 197°, optisch inaktiv. Färbt sich mit Eisenchlorid schwarzviolett. Löst sich leicht und mit stark gelber Farbe in Natronlauge und reduziert darin Permanganat. Löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform.

Decarbousnol.

$C_{17}H_{16}O_5$.

Darstellung: Decarbousninsäure wird mit konz. Schwefelsäure auf 60° erwärmt: $C_{17}H_{18}O_6—H_2O = C_{17}H_{16}O_5$ [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol, aus welchem es in bei 209° schmelzenden, sechsseitigen Tafeln krystallisiert. Löst sich in Alkalien sowie beim Erwärmen in Sodalösung, ist einbasisch.

Derivate: **Natriumsalz** $C_{17}H_{15}O_5Na + 3\,H_2O$, aus der Sodalösung gewonnen, lange, gelbe Nadeln.

Acetyldecarbousnol $C_{17}H_{15}(C_2H_3O)O_5$, gelbrote Nadeln. Schmilzt zunächst bei 130°, erstarrt dann und schmilzt bei 135° abermals. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blaugrün. Reagiert nicht mit Anilin, gibt dagegen beim Kochen mit Hydroxylaminacetat ein grauweißes Pulver, das gegen 200° schmilzt.

Usnolsäure.

$C_{18}H_{16}O_7$.

```
          OH   O       CO  C8H11
         /     |       |  /
CH2 : C — C : C — C : C · CH
         /          |      |
     COOH           O —— CO
```

Darstellung: Usninsäure (1 T.) wird in konz. Schwefelsäure (3 T.) drei Stunden auf 60° erwärmt. Die Ausbeute ist von sehr unbefriedigend bis zu fast der Gewichtsmenge der angewandten Usninsäure[3])[4])[5])[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln oder sechsseitigen Prismen. Schwer löslich in kochendem Essigäther, in Äther, Benzol oder Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblaugrün gefärbt. Schmilzt bei 213,5°[3]), 206—208°[5]) und zersetzt sich bei 210°[5]), beginnt nach anderem[6]) sich bei 210° unter Abgabe eines sich rötenden Destillates zu zersetzen, schmilzt aber nicht, ehe etwa 240° erreicht wird, dann aber unter totaler Zersetzung.

Die alkalische Lösung reduziert Permanganat. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. zersetzt die Säure in Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Derivate: **Methylester** $C_{17}H_{15}O_5 \cdot COOCH_3$, zu erhalten durch Kochen der Usnolsäure mit 3proz. methylalkoholischer Salzsäure. Kleine, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 202°. Leicht löslich in kochendem Methylalkohol, auch (mit gelber Farbe) in Alkalien.

Oxim des Methylesters $C_{17}H_{13}O_4{<}^{N \cdot OH}_{COOCH_3}$, blaßgelbe, haarfeine Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, in kochendem Methyl- oder Äthylalkohol und Essigäther sehr schwer löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Usnolsäuremethylesteracetoxim $C_{17}H_{15}O_4{<}^{N \cdot OC_2H_3O}_{COOCH_3}$, blaßgelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 184°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

[1]) Widman, Annalen d. Chemie **310**, 276 [1900].
[2]) Widman, Annalen d. Chemie **324**, 184 [1902].
[3]) Stenhouse u. Groves, Journ. Chem. Soc. **39**, 234 [1881].
[4]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 246 [1882].
[5]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 168 [1895].
[6]) Widman, Annalen d. Chemie **310**, 171 [1900].

Usnolsäureäthylester $C_{17}H_{15}O_5 \cdot COOC_2H_5$, lange, feine, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176°. Wird die Usnolsäure mit einem Überschuß von Anilin erhitzt, so entsteht **Decarbousninsäureanilid** $C_{18}H_{16}O_7 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_{23}H_{23}O_5N + CO_2$.

Usnonsäure.[1]

$C_{18}H_{16}O_8$.

Darstellung: dl-Usninsäure wird in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist in heißem Alkohol oder Benzol schwer löslich, besser löslich in einem Gemisch der beiden. In Äther schwer, in Chloroform leicht löslich. Gelbe rhomboidale oder unregelmäßig sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 160°. Ihre alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid braun gefärbt. Löst sich in Sodalösung oder Ammoniak mit gelber Farbe; beim Verdunsten der letzteren Lösung krystallisiert ein **Ammoniumsalz** in gelben Tafeln.

Usnidinsäure.

$C_{14}H_{14}O_6$.

Synonym: Pyrousninsäure[2], Pyrousnetinsäure (Paternò)[3], Usnetinsäure (Salkowski)[4].

Darstellung: d-, l- oder dl-Usninsäure wird in konzentriertester Kalilauge im Wasserstoffstrome kurze Zeit auf 75—80° erhitzt: $C_{18}H_{16}O_7 + 2\,H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + C_3H_6O + CO_2$[5][6].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus verdünnter, heißer Essigsäure in weißen Nadeln mit 3 H_2O. Schmilzt langsam erhitzt gegen 187°, rasch erhitzt bei 195—198°, löst sich leicht in heißem Eisessig und in Aceton, sowie in Alkohol. Letztere Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig blau.

Derivate: **Kaliumsalz**, blaßgelbe Nadeln. — **Natriumsalz** $C_{14}H_{13}O_6Na + 2\,H_2O$, gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — **Bariumsalz** $(C_{14}H_{13}O_6)_2Ba + 3\,H_2O$, sternförmig gruppierte Nadeln, ziemlich gut in heißem, kaum in kaltem Wasser löslich. — **Silbersalz**, weißer, flockiger, gelatinöser Niederschlag. — **Ferrisalz**, schmutziggelber, flockiger Niederschlag, in Alkohol mit blauer Farbe löslich.

Usnidol $C_{13}H_{14}O_4$, bildet sich beim Erhitzen der Usnidinsäure im Wasserstoffstrom als ein aus langen gelben Nadeln bestehendes Sublimat: $C_{14}H_{14}O_6 = C_{13}H_{14}O_4 + CO_2$. Schmelzp. 176°. Löst sich wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton oder Äther; seine alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid schöne blaue Färbung.

Zweite Gruppe.

Die Vulpinsäuresippe.

Calycin.

Mol.-Gewicht 308,09.

Zusammensetzung: 70,10% C, 3,92% H.

$$C_{18}H_{12}O_5 = C_{18}H_{11}(OH)O_4.$$

Vorkommen: Frei in Lepraria candelaris Schaerer[7][8][9], welche auf Bretterzäunen, Heustadeln, überhaupt auf Brettern wahrscheinlich die lepröse Form von Calycium flavum[10] ist, auf Eichen und anderen Laubhölzern von Calycium trichiale (Cal. trichiale f. candelare

[1] Widman, Annalen d. Chemie **310**, 277 [1900].
[2] Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 238 [1882].
[3] Paternò, Gazzetta chimica ital. **6**, 194 [1876].
[4] Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1459 [1875]; Annalen d. Chemie **314**, 109 [1901].
[5] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 525; **65**, 537 [1902].
[6] Widman, Annalen d. Chemie **324**, 155 [1902].
[7] Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1327 [1880].
[8] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 534 [1898].
[9] Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 125—129 [1895].
[10] Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 341 [1900].

Arnold[1]), Lepr. flava Schreb. f. quercina[2]), von Calycium (Cyphelium) chrysocephalum auf Kiefern[3]), in Lepraria chlorina Ach. (wahrscheinlich die lepröse Form von Calycium chlorinum Körber = C. Stenhammari Stenh.[4])[5]), auf Granit, Sandstein, Gneis, Schiefer, Porphyr und anderem Gestein, aber nicht auf Dolomit oder Kalkstein. Zusammenkrystallisiert mit Pulvinsäuredilacton im sog. **Stictaurin** (s. dieses).

Darstellung: Lep. cand. wird mit Äther, Benzol oder Chloroform extrahiert, die Lösung durch Destillation konzentriert und das ausgeschiedene Krystallpulver aus heißem Eisessig umgelöst.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol feine Nadeln, aus Benzol, Chloroform oder Eisessig dickere, rhombische Prismen, ziegel- bis chromrot, bei 242—243° schmelzend, in höherer Temperatur unverändert sublimierend. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig in Ligroin, Petroläther, Äther, Eisessig, Essigsäureanhydrid, bei 20° in 4400 T. Alkohol, besser in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Benzol und Eisessig. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral, gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. In Natriumbicarbonatlösung unlöslich, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Liefert mit Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl.

Derivate: Kaliumverbindung $C_{18}H_{11}O_5K$ entsteht, wenn zur heißen, alkoholischen Calycinlösung eine alkoholische Lösung vom gleichen Äquivalent KOH gebracht wird. Purpurne Nadeln, leicht und mit roter Farbe löslich in kaltem Wasser, gibt mit Silbernitrat und Chlorbarium dunkelrote, leicht zersetzliche Niederschläge. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung scheidet sich ein Teil Calycin ab, während der Rest als **Calycinsäure** gelöst bleibt. Wird die Auflösung von Calycin in Benzol oder Ligroin oder beiden zusammen mit etwas Kalilauge geschüttelt, so scheidet sich augenblicklich die Kaliumverbindung als purpurne Masse ab, welche aber unter dem Einflusse von überschüssigem Alkali in das blaßgelb gefärbte, gelatinöse calycinsaure Salz übergeht. Salzsäure gibt hierin eine milchige Fällung, die sich leicht in Äther löst, aus welchem sich aber bald Calycin abscheidet. Calycinsäure bildet sich auch, wenn das Calycin mit Kalilauge von 1,05 spez. Gew. 8 Stunden lang erhitzt wird; Salzsäure scheidet dann aus der erkalteten Lösung Calycinsäure milchig ab, welche rasch, namentlich beim Erhitzen, in Calycin übergeht.

Wird es mit Kalilauge von 1,15 spez. Gew. nur eine Stunde lang auf 150° erhitzt, so erstarrt die Masse dann beim Erkalten gallertartig, indem sich calycinsaures Kalium abscheidet, welches auch schon durch Auflösen des Calycins in verdünnter Kalilauge und folgendem Zusatz gesättigter Kalilauge zu erhalten ist. Dagegen bildet sich beim längeren (8stündigen) Erhitzen mit Kalilauge von 1,15 spez. Gew. auf 100° eine Säure, welche durch Salzsäure abgeschieden und dann in Äther übergeführt, aus diesem in bei 195° schmelzenden Blättern anschießt, Ammoniak neutralisiert und mit Eisenchlorid (in alkoholischer Lösung) keine Färbung gibt. Beim Erhitzen mit gesättigter Kalilauge entsteht neben einer Spur Öl, welches Toluol zu sein scheint, Phenylessigsäure und Oxalsäure:

$$C_{18}H_{12}O_5 + 3\,H_2O = 2\,C_8H_8O_2 + C_2H_2O_4.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat endlich destilliert Toluol über und bildet sich Oxalsäure.

Beim Erhitzen des Calycins mit 4 T. Bariumhydroxyd und Wasser entsteht eine Säure, welche durch Salzsäure abgeschieden und an Äther übergeführt, beim Verdunsten desselben als gelbe, amorphe Masse zurückbleibt. Beim Erhitzen des Calycins mit Alkohol auf 150° bildet sich ein rotbrauner, amorpher Körper, leicht löslich in Alkohol, nicht in Sodalösung, kaum löslich in verdünnter Kalilauge.

Acetylcalycin $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_5$ entsteht beim Erhitzen von Calycin mit Essigsäureanhydrid auf 160° oder sechsstündigem Kochen damit. Goldgelbe Nadeln, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig und Essigsäureanhydrid, namentlich beim Erwärmen derselben. Schmelzp. 178°. Wird der ätherischen Lösung im Gegensatz zum Calycin nicht durch Kalilauge entzogen.

Das Calycin krystallisiert mit Pulvinsäuredilacton in wechselnden Mengen zusammen (s. Stictaurin).

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 534 [1898].

[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 45 [1905].

[3]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.

[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 125—129 [1895].

[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 65 [1903]; Calycin fehlt. Dagegen: **58**, 540 [1898]; **62**, 340 [1900].

Chrysocetrarsäure.

Mol.-Gewicht 338,11.
Zusammensetzung: 67,43% C, 4,17% H.

$$C_{19}H_{14}O_6 = C_{16}H_{14}O_2\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\COOH\end{matrix}\Big\rangle C:C\overset{O}{\underset{O}{\langle\rangle}}C:C\Big\langle\begin{matrix}COOCH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

Synonym: Pinastrinsäure[1]), Oxyvulpinsäure.

Vorkommen: In Cetraria juniperina L. (Ach.)[2])[3]), var. terrestris Schaer.[3]), var. tubulosa Schaer.[4]), C. pinastri Scop.[5])[6]), Lepraria candelaris Schaer. (flava Schreber) auf Kiefern[7]), Eichen[8])[9]) und Brettern[9]).

Darstellung: Die Ätherextraktion gibt bei der Cetrarie eine Fraktion B, nach Umständen auch A. In letzterem Falle wird so viel Äther zugegeben, daß sich die Fraktion A wieder löst. Um die kleinen Mengen l-Usninsäure zu entfernen, welche in die erste Kaliumbicarbonatwaschung mit übergegangen sind, wird diese Fraktion so lange wiederholt in Äther gelöst bzw. dieser mit Kaliumbicarbonat gewaschen, bis schließlich in der gewaschenen Ätherlösung keine Usninsäure mehr enthalten ist, was meist nach zweimaliger Wiederholung der Fall ist. Dann wird die Säure noch durch Umkrystallisieren aus Aceton von Vulpinsäure befreit.

Physiologische Eigenschaften: Chrysocetrarsäure ist für Frösche ebenso giftig wie Vulpinsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 196—198°[6]), 200—203°[10]). Schwer löslich in Äther und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, besser in der Wärme, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Alkalien und deren Carbonate lösen leicht und mit gelber Farbe, ingleichen konz. Schwefelsäure. Ihre alkoholische Lösung reagiert sauer, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist optisch inaktiv.

Derivate: Kaliumsalz $C_{19}H_{13}O_6K$, gelbe, würfelförmige Krystalle, leicht löslich in Alkohol, aus welchem es in quadratischen Tafeln krystallisiert. Aus seiner wässerigen Lösung, durch Kaliumcarbonat gefällt, ist es $C_{19}H_{13}O_6K + 3\,H_2O$, kleine, gelbe Nadeln bildend.

Bariumsalz $(C_{19}H_{13}O_6)_2Ba$, gelbe, rectanguläre Blätter, wasserfrei. — **Calciumsalz** $(C_{19}H_{13}O_6)_2Ca + 4\,H_2O$, gelbe, goldglänzende Nadeln. — **Bleisalz** $(C_{19}H_{13}O_6)_2Pb + 2\,H_2O$. Das Kaliumsalz wird in heißem, verdünnten Weingeist gelöst mit weingeistiger Bleizuckerlösung zusammengebracht. Zarte orangefarbene Nadeln. — **Kupfersalz**, gelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Äthylester $C_{19}H_{13}O_6 \cdot C_2H_3$ entsteht bei der Behandlung des Kaliumsalzes mit Jodäthyl. Gelbe, bei 146° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Äther und Chloroform.

Acetylchrysocetrarsäure $C_{19}H_{13}(C_2H_3O)O_6$, goldgelbe, bei 163—164° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol.

Benzoylchrysocetrarsäure $C_{19}H_{13}(C_7H_5O)O_6$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 156°, leicht löslich in Äther und Alkohol.

[1]) Der Name Chrysocetrarsäure wurde seit 1884, wo die Säure in der bei Oberstdorf durch Prof. v. Ahles gesammelten Flechte entdeckt wurde, gebraucht, der Name Pinastrinsäure erst 1892 aufgestellt und bezieht sich letzterer auf ein Gemisch von l-Usninsäure und Chrysocetrarsäure. Später (1895) wurde von Zopf allerdings unter „Pinastrinsäure" die reine Säure beschrieben, aber dieselbe unzutreffend analysiert (Annalen d. Chemie **284**, 107 [1895]).

[2]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 176 [1895].

[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 306 [1898].

[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 58 [1902].

[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 107 [1895].

[6]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 307 [1898].

[7]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 111 [1895].

[8]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 46 [1905].

[9]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 342 [1900].

[10]) Zopf reduziert in seinen „Flechtenstoffen" S. 95 seine frühere Angabe (203—205°)[5]) auf 200—203°.

Oxypulvinsäure.

$C_{18}H_{12}O_6$.

Darstellung: Beim Kochen der Chrysocetrarsäure mit der doppelten Menge Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, spaltet sich Methylalkohol ab und entsteht Oxypulvinsäure.:

$$C_{19}H_{14}O_6 + H_2O = C_{18}H_{12}O_6 + CH_4O,$$

deren Bariumsalz sich abscheidet. Salzsäure scheidet aus dem Bariumsalz die fragliche Säure ab, die an Äther übergeführt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangerote, schiffartig gekrümmte Blätter oder heller gefärbte Nadeln, deren hellere Farbe durch den Gehalt an Krystallwasser ($2 H_2O$ bzw. $1 H_2O$) bedingt ist. Schmilzt wasserfrei bei 207°, löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, nicht in Wasser. Aus heißem Eisessig bildet die Säure kurze orangerote Prismen.

Derivate: **Bariumsalz** $C_{18}H_{10}O_6Ba + H_2O$, hellgelbe, glänzende Blättchen.

Oxypulvinsäuredilacton.

$C_{18}H_{10}O_5$.

Darstellung: Oxypulvinsäure wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 196°.

Derivate: Durch Kochen des Dilactons mit Methylalkohol entsteht der **Mono-** und **Dimethylester** der Oxypulvinsäure. Ersterer ist identisch mit **Chrysocetrarsäure** und krystallisiert aus der methylalkoholischen Lösung zuerst, dann der **Dimethylester.** Beim längeren Kochen geht der erstere, wie die von der Natur gelieferte Chrysocetrarsäure, in den **Dimethylester** $C_{18}H_{10}O_6 \cdot (CH_3)_2$ über, der gelbe, bei 117° schmelzende Nadeln bildet, leicht löslich in Äther, Holzgeist, Alkohol und Chloroform.

Monoäthyloxypulvinsäure $C_{18}H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ wird in analoger Art wie der Monomethylester erhalten. Krystallisiert in goldgelben Blättchen und Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, wenig in kaltem Äther. Schmelzp. 139°.

Diäthylester $C_{18}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ entsteht beim längeren Kochen des Lactons mit Alkohol, bildet zarte, gelbe Nadeln, leicht löslich in Äther und Alkohol. Schmelzp. 100°.

Coniocybsäure.

Vorkommen: In Coniocybe furfuracea L.[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Chloroform extrahiert, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 154—155°, in Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Chloroform leicht, in Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff mäßig löslich. Löst sich leicht in Alkali und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

Epanorin.

Vorkommen: In Lecanora epanora Ach.[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Benzol ausgezogen, das Benzol abdestilliert, der Rückstand mit kleinen Mengen Benzol behandelt, wobei Zeorin abgeschieden wird, das Epanorin in Lösung geht. Letztere Lösung wird sodann verdunstet und der Rückstand aus Äther umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°, in Benzol und Chloroform leicht, in Äther weniger leicht, in Alkohol schwer löslich.

Anmerkung. Die Zugehörigkeit von Epanorin wie von Coniocybsäure zur Vulpinsäuregruppe ist noch nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich.

[1]) Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen, Heft V [1895], 52, Anmerkung.

[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 331 [1900].

Pulvinsäure.

Das **Dilacton** der Pulvinsäure findet sich in additioneller Verbindung mit Calycin in mehreren Flechten vor (s. Stictaurin), ferner die Säure in Form von **Methylestersäure** (s. Vulpinsäure) und **Ester** (s. Rhizocarpsäure) in mehreren Flechten. Das Nähere über Pulvinsäure s. unter Vulpinsäure.

Rhizocarpinsäure.

Bei der Darstellung der Rhizocarpsäure wurde anfänglich zur Abscheidung derselben Sodalösung genommen, die aber, wie sich später herausstellte, diese Säure leicht in Norrhizocarpsäure überführt, welche dann beim Umkrystallisieren aus abs. Alkohol in den Diäthylester der letzteren Säure überging. Es ist daher Rhizocarpinsäure = Diäthylnorrhizocarpsäureester[1]).

Rhizocarpsäure.

Mol.-Gewicht 470,17.

Zusammensetzung: 71,46% C, 4,69% H.

$$C_{28}H_{22}O_7 = C_{16}H_{10}O\begin{cases} COO \cdot C_8H_6(OH)O \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

Vorkommen: In Rhizocarpon geographicum L. (jedoch früher für Usninsäure gehalten[2]), — var. lecanorinum Flörke[3])[4]), var. geronticum Ach.[4]), var. contiguum Fr.[4]), Rh. viridiatrum Körber[5]), Catocarpus oreites (Wainio)[6])[7]), Biatora lucida Ach.[3])[8])[9]), Raphiospora flavovirescens Borr.[3]), Pleopsidium chlorophanum Wahlbg.[3]), Calycium hyperellum Ach.[6]), Acolium tigillare Ach.[7])[10]), Gasparrinia elegans Lk. Tornab.[4]) und G. medians Nylander[4]), jedoch in letzteren beiden Flechten nicht immer und auch nur in sehr kleiner Menge.

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert und befindet sich die Rhizocarpsäure in der Fraktion C, aus welcher sie leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewonnen werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Äther oder Alkohol in langen citronengelben Prismen vom Schmelzp. 177—179°, löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Äther, Eisessig oder Benzol, gut in kochendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit gelber Farbe. Löslich in den Alkalien und deren Monocarbonaten, nicht in den Dicarbonaten und wird daher auch ihrer ätherischen Lösung durch Kalium- oder Natriumbicarbonat entzogen. Ihre alkoholische Lösung reagiert neutral, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Krystalle aus Benzol sind hemimorph, die Säure ist daher optisch aktiv und beträgt in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{20} = +108°$.

Derivate: Kaliumsalz $C_{28}H_{21}O_7K + H_2O$, kleine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, reagiert neutral.

Acetylrhizocarpsäure $C_{28}H_{21}(C_2H_3O)O_7$. Die Rhizocarpsäure wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 85° erhitzt. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 168°, leicht löslich in Chloroform, weniger in Äther und Alkohol, nicht in kaltem Kaliummonocarbonat[4]).

Wird die Rhizocarpsäure mit Bariumhydroxyd im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 120° erhitzt, so bildet sich Äthylalkohol, Kohlendioxyd und Phenylessigsäure[11]):

$$C_{28}H_{17}O_6(OC_2H_5) + 4\,H_2O = C_2H_5 \cdot OH + 2\,CO_2 + 3\,C_8H_8O_2.$$

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 517 [1898]; **76**, 54 [1907].
2) Knop, Annalen d. Chemie **49**, 144 [1844].
3) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 114, 117 [1895].
4) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 445, 446; **58**, 510, 515, 527 [1898].
5) Zopf, Annalen d. Chemie **313**, 334 [1900].
6) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 53, 69 [1905].
7) Zopf, Annalen d. Chemie **295**, 236, 274 [1897].
8) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 286 [1905].
9) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 52, 53 [1907].
10) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 343 [1900].
11) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 115 [1906].

Norrhizocarpsäure.

$C_{26}H_{18}O_7$ [1] [2]).

Darstellung: Rhizocarpsäure wird mit einem Überschuß von Kalium- oder Natriummonocarbonat erwärmt. Im ersteren Falle scheidet sich norrhizocarpsaures Kalium ab, aus welchem die Säure durch Salzsäure abgeschieden wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Konzentrisch gruppierte Nädelchen vom Schmelzpunkt 92°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und verdünnten Alkalimonocarbonatlösungen. Die alkoholische Lösung rötet Lackmus, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{26}H_{16}O_7K_2 + 5\,H_2O$, goldglänzende, lange Nadeln.

Diäthylester $C_{20}H_{16}O_7(C_2H_5)_2$, erhältlich durch Kochen von Norrhizocarpsäure oder Rhizorcarpsäure mit abs. Alkohol, dem zweckmäßig ca. 3% Salzsäure zugesetzt sind. Gelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 170°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol oder Chloroform, nicht löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Sodalösung, wird aber damit beim Erwärmen in Norrhizocarpsäure übergeführt.

Beim 1—1½stündigen Kochen der Norrhizocarpsäure, Rhizocarpsäure oder Acetylrhizocarpsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Pulvinsäuredilacton, außerdem bei Anwendung von Rhizocarpsäure auch ein weißer, bei 88° schmelzender Körper[3]). Wird dagegen zu Rhizocarpsäure wenig Essigsäureanhydrid genommen, so bildet sich beim Kochen Äthylpulvinsäure[3]), welche auch entsteht, wenn 1 T. Rhizocarpsäure mit 4 T. Bariumhydroxyd, in Wasser gelöst, nur kurze Zeit (etwa 10 Minuten) gekocht wird. Beim längeren Kochen mit Bariumhydroxyd wird die Äthylpulvinsäure in Äthylalkohol und Pulvinsäure übergeführt, beziehungsweise die Pulvinsäure weiter in bekannter Weise zersetzt.

Sitz: Die Rhizocarpsäure wird in den obengenannten Lecideen stets in der Rinde abgeschieden und verleiht den betreffenden Arten eine mehr oder minder lebhafte gelbe Farbe.

Stictaurin.

Vorkommen: In Sticta aurata Ach.[4])[5])[6]), St. flavicans Hook[6]), St. oxygmaea Ach.[6]), St. impressa Monty[6]), St. Desfontainii var. munda DC.[7]), St. glaucolurida Nyl.[8]), Stictina crocata L.[6]), Stictina gilva Thunberg[9]), Candelaria concolor Dicks.[5])[10]), Cand. vitellina Ehrh.[5])[11]), Cand. medians Nyl.[12]), Gyalolechia aurella Körber[5])[12]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert, der Äther dann zum größten Teil abdestilliert und die sich ausscheidende Krystallmasse durch Umkrystallisieren aus heißem Äther, Eisessig oder Chloroform gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther oder Eisessig in monoklinen Blättchen und Prismen, aus Chloroform in Prismen. Löst sich leicht in heißem Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Ist entgegen anderer Angabe optisch inaktiv und zeigt einen Schmelzpunkt, der von 211—236° variiert. Letzterer hängt von der Zusammensetzung ab, welche von der wechselnden Menge der beiden Bestandteile des Stictaurins, des Pulvinsäuredilactons und des Calycins, die nebeneinander in den vorbezeichneten Flechten enthalten sind, abhängt. Derartige Krystallisationen lassen sich auch durch Auflösen von Pulvinsäuredilacton und Calycin in heißem Eisessig oder Chloroform erzielen.

Bestimmung des Calycins: Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Stictaurins ist außer der Bestimmung des etwaigen Wassergehaltes noch die des Calycins erforderlich. Zu

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 513 [1898].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 52, 53 [1907].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 114, 117 [1895].
[4]) Zopf, Beihefte z. Botan. Centralbl. **1892**, 46.
[5]) Zopf, Annalen d. Chemie **296**, 282, 289, 291, 292 [1899].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 123, 126, 128 [1901].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 338 [1900].
[8]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 86.
[9]) Zopf, Annalen d. Chemie **338**, 68 [1905].
[10]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 439 [1898]; **62**, 333 [1900].
[11]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 335 [1900].
[12]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 54 [1903].

dem Zwecke wird der Farbkörper mit abs. Alkohol ohne Zusatz von Salzsäure am Rückfußkühler einige Stunden lang gekocht, wobei das Pulvinsäuredilacton in Äthylpulvinsäure übergeht, das Calycin aber intakt bleibt und nun durch wenig Alkohol getrennt werden kann. Die Trennung durch wiederholte Waschung der Auflösung des Farbkörpers in einem aus gleichen Teilen bestehenden Gemische von Benzol und Ligroin mit sehr verdünnter Kalilauge[1]) führt dagegen nicht zum Ziel, da das Kaliumhydroxyd Calycin und Pulvinsäuredilacton, letzteres, indem es in Pulvinsäure verwandelt, aus der Lösung aufnimmt.

Der Gehalt des Stictaurins an Calycin in den verschiedenen Flechten wechselt und ist, wie sich an Candelaria vitellina ergab, nicht konstant für die Art. Letztere Flechte ergab, an verschiedenen Standorten gesammelt, das Stictaurin vom Schmelzp. 212—236° bei einem Gehalt an Calycin von 35,8—64,7% und mehr. Cand. concolor ergab andererseits Stictaurin vom Schmelzp. 211—212° und von 15,4% bis abwärts von nur wenigen Prozenten Calycin, Sticta aurata ein Stictaurin vom Schmelzp. 213—214° und 34,6% Calycin, dagegen Sticta Desfontainii var. munda ein solches vom Schmelzp. 232° und 69% Calycin.

Durch Auflösen von 2 Mol. Pulvinsäuredilacton und 1 Mol. Calycin in heißem Eisessig wird eine Krystallisation von $C_{18}H_{12}O_5 + 2\,C_{18}H_{10}O_4$ und dem Schmelzp. 211—212° erhalten, bei gleichem Mol. $C_{18}H_{12}O_5 + C_{18}H_{10}O_4$ eine solche vom Schmelzp. 216—217°.

Bisweilen wird das Stictaurin nach $n\,C_{18}H_{12}O_5$ zusammengesetzt gefunden und scheint da für jedes Mol. Pulvinsäuredilacton ein Mol. H_2O gebunden zu sein. Da beispielsweise solches Stictaurin 34,6% Calycin enthält, so würde demselben die Formel $C_{18}H_{12}O_5 + 2\,C_{18}H_{10}O_4 + 2\,H_2O$ zukommen.

Sitz: Der Farbkörper ist bei den genannten Candelarien in der Rinde, bei den Stictaarten im Mark abgelagert und bedingt deren schöne gelbe Farbe. Dadurch, daß sich im letzteren Falle die Rinde stellenweise loslöst, wird das gelbe Mark direkt sichtbar.

Vulpinsäure.

Mol.-Gewicht 322,11.

Zusammensetzung: 70,78% C, 4,38% H.

$$C_{19}H_{14}O_5 = C_{16}H_{10}O\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\COOH\end{matrix}\!\!>C:\overset{O}{\overbrace{C-C}}:C\!\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$

Synonym: Chrysopikrin, Methylpulvinsäure,

Vorkommen: In Evernia vulpina L.[2])[3])[4])[5]), Cyphelium chrysocephalum Ach.[3])[7]), Calycium chlorinum Körber, Stenh.[6])[7]), Cetraria juniperina Fr.[8]), var. tubulosa Schaer.[9]), Cetraria pinastri (Scop.)[8]).

Darstellung: Evernia vulpina wird mit lauwarmer Kalkmilch ausgezogen und die Säure möglichst bald durch Salzsäure abgeschieden, oder, wie Cyph. chrys. oder Calycium chlorinum mit Äther extrahiert, wobei die Vulpinsäure in der Fraktion B erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Masse rein gelb. Wenn aus Äther oder Alkohol krystallisiert schmale Prismen, aus Benzol oder Chloroform dicke Platten, monoklin. Schmelzp. 148°[4]), 146—148°[10]), 147—149°[6]), 147°[5]). Ist in Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Äther, besser in Benzol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in letzterer Lösung optisch inaktiv. Reagiert in alkoholischer Lösung sauer und läßt sich der ätherischen Lösung durch Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung entziehen.

[1]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 86.
[2]) Bebert, Journ. de Pharmacie [2] **17**, 696 [1831].
[3]) Möller u. Strecker, Annalen d. Chemie **113**, 56 [1860].
[4]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1629—1635, 2219—2221 [1880]; **14**, 1686—1696 [1881]; Annalen d. Chemie **219**, 3 [1883].
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 244 [1898].
[6]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 120, 121 [1895].
[7]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 533, 541 [1898]; **62**, 341 [1900].
[8]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 306, 316 [1898].
[9]) Zopf, Annalen d. Chemie **324**, 57 [1902].
[10]) Volhard, Annalen d. Chemie **282**, 13 [1894].

Derivate: Salze siehe unter Methylpulvinsäure. Beim Kochen der Vulpinsäure mit Kalilauge vom spez. Gew. 1,05—1,15 entsteht zunächst Oxatolylsäure (Dibenzylglykollsäure), Kohlensäure und Methylalkohol: $C_{19}H_{14}O_5 + 3\,H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2\,CO_2 + CH_4O$ [1]), von denen die erstere Säure beim weiteren Kochen in Toluol und Oxalsäure zerfällt, beim Kochen mit Bariumhydroxyd zunächst Pulvinsäure und Methylalkohol: $C_{19}H_{14}O_5 + H_2O = CH_4O + C_{16}H_{12}O_5$ [2]), dann durch Zersetzung der Pulvinsäure Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ und Oxalsäure.

Pulvinsäure.

$$C_{18}H_{12}O_5 = C_{16}H_{10}O \begin{matrix} \diagup COOH\ (\alpha) \\ \diagdown COOH\ (\beta) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ COOH \diagup \end{matrix} C : \overset{\overset{O}{\diagup}}{C} - C : C \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$$

Darstellung: Die beim Kochen der Vulpinsäure mit Barytwasser oder Kalkmilch erhältliche Säure wird durch Salzsäure in gelblichen, bald krystallinisch werdenden Flocken abgeschieden[2]).

Physiologische Eigenschaften: Pulvinsäure wirkt auf Warmblüter nicht erheblich giftig, auf Frösche jedoch giftig. Die letale Dosis beträgt für einen mittelgroßen Frosch 0,02 g der Tod erfolgt durch Lähmung des Zentralnervensystems und des Herzens. Bei Warmblütern findet sich in deren Hirn neben unveränderter Pulvinsäure Glykuronsäure vor[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol in Verbindung mit diesem: $C_{18}H_{12}O_5 + C_2H_6O$ in orangeroten, rhombischen Formen mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}5835 : 1 : 0{,}4337$ und den Flächen $\infty P \infty \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot 0P \cdot {}^8/_5\, P\, {}^8/_5$. Die alkoholfreie Säure schmilzt bei 215—216° [4]), 214—215° [2]), 216—217° [5]).

Derivate: **Kaliumsalz,** durch Neutralisation der Säure mit Kalilauge erhalten, löst noch einmal soviel Säure auf, als in ihm enthalten ist und trocknet dann zur gummiartigen Masse ein, welche beim Auflösen in Wasser die gelöste Säure fallen läßt.

Bariumsalz $C_{18}H_{10}O_5Ba + 4\,H_2O$, hochgelbe, glänzende Nadeln, wie das **Calciumsalz** $C_{18}H_{10}O_5Ca + H_2O$, feine, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Neutrales Silbersalz $C_{18}H_{10}O_5Ag_2 + H_2O$. Wässerige Lösung der Pulvinsäure wird mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt und so lange vorsichtig Ammoniak zugefügt, bis sich das Salz in langen, verfilzten Nadeln abscheidet. Ist in heißem Wasser nicht ohne Zersetzung löslich.

Saures Salz $C_{18}H_{11}O_5Ag$ ist aus der wässerigen Pulvinsäurelösung durch Silbernitrat neben Pulvinsäure fällbar; letztere ist durch Äther zu beseitigen. Konzentrisch gruppierte Prismen, sehr beständig.

Monobrompulvinsäure $C_{18}H_{11}BrO_5$. Pulvinsäure wird in chloroformischer Lösung mit 4 At.-Gew. Br versetzt und erwärmt. Krystallisiert aus Toluol in gelben, strahlig gruppierten Täfelchen vom Schmelzp. 208—209°, aus Alkohol in Nadeln: $C_{18}H_{11}BrO_5 + C_2H_6O$. Ihr **Bariumsalz** $C_{18}H_9BrO_5Ba + 2\,H_2O$ ist ein fein krystallinischer Niederschlag, ihr **Zinksalz,** aus der neutralisierten Säurelösung durch Zinksulfat kristallinisch gefällt, läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren[4]).

Oxydation der Pulvinsäure. Permanganat zur verdünnten, kalten Lösung der Pulvinsäure in Natronlauge gebracht, bis die Lösung deutlich rot gefärbt ist, oxydiert die Säure zu Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure: $C_{18}H_{12}O_5 + H_2O + 4\,O = 2\,C_8H_6O_3 + C_2H_2O_4$.

Reduktion der Pulvinsäure. Bei der Reduktion der in Ammoniak gelösten Pulvinsäure durch Zinkstaub, bis eine Probe der Lösung durch Säure noch gelb, nicht gelblichweiß, gefällt wird, entstehen der Reihe nach Carboxylcornicularsäure, Cornicularsäure, Di- und Isodihydrocornicularsäure, Tetrahydrocornicularsäure und Diphenylvaleriansäure bzw. zum Teil deren Lactone. Die Trennung dieser Produkte gelingt erst nach Überführung derselben durch Essigsäureanhydrid in deren Anhydride und Acetylverbindungen[2]).

---

1) Möller u. Strecker, Annalen d. Chemie **113**, 56 [1860].
2) Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1629—1635, 2219—2221 [1880]; **14**, 1686—1696 [1881]; Annalen d. Chemie **219**, 3 [1883].
3) Neuberg, Diss. Dorpat 1893.
4) Volhard, Annalen d. Chemie **282**, 13 [1894].
5) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 120, 121 [1895].

Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_5$ wird aus dem Lacton durch Erwärmen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien erhalten und durch Salzsäure in weißen, leicht veränderlichen Flocken gefällt. Ihr **Lacton** $C_{18}H_{12}O_4$ ist das leichtlöslichste unter den wie oben erhaltenen Anhydriden und wird in kompakten braunen Krystallen erhalten. Krystallisiert aus Alkohol oder heißem Benzol in gelben, langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 215°, aus heißem Alkohol auch in kurzen, dicken Prismen. Ist einbasisch. Das **Silbersalz** $C_{18}H_{11}O_4Ag$ ist ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$. — Bei der obigen Untersuchungsmethode wird zunächst der Cornicularsäure $C_{17}H_{12}O_2$ als ein gegen das Carboxylcornicularsäurelacton in Alkohol schwerer löslicher Körper erhalten, der gelbe, an der Luft heller gefärbt werdende Nadeln vom Schmelzp. 141° bildet. Von dem gleichzeitig erhaltenen **Isohydrocornicularsäurelacton** durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen. Krystallisiert gut aus Benzol oder heißem Eisessig. Wässerige Alkalien führen es in Cornicularsäure über, welche aus der Lösung durch Salzsäure in obigen Tröpfchen gefällt wird, die bald zu langen farblosen Nadeln erstarren. Krystallisiert aus Benzol in farblosen, rosettenförmig gruppierten Täfelchen, aus Eisessig in glasglänzenden Tafeln vom Schmelzp. 123°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Beim Erhitzen geht die Säure in ihr Lacton über, das gelb gefärbt ist.

Dihydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH\langle{}^{COOH}_{C_6H_5}$. Entsteht vorzugsweise bei länger dauernder Reduktion der Pulvinsäure durch Zinkstaub, sowie durch die gleiche Reduktion der Cornicularsäure und Carboxylcornicularsäure, welche zweckmäßig in Natronlauge gelöst werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glasglänzende, farblose Nadeln vom Schmelzp. 134°, leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Alkohol löst ziemlich leicht, Wasser scheidet daraus lange Nadeln ab.

Derivate: **Silbersalz** $C_{17}H_{15}O_3Ag$, amorpher, weißer Niederschlag.

Methyläther $C_{17}H_{15}O_3 \cdot CH_3$, farblose, derbe, monosymmetrische Prismen vom Schmelzp. 67—68°, zweckmäßig durch Reduktion der Pulvinsäure in essigsaurer Lösung mittels Zinkstaub zu erhalten.

Lacton $C_{17}H_{14}O_2$. Die Säure wird auf etwa 200° erhitzt. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117°, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroin. Wässerige Alkalien lösen es nicht, alkoholische Natronlösung führt es beim Erwärmen in Dihydrocornicularsäure über. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid bildet sich das Additionsprodukt $C_{17}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$, glashelle Prismen, bei 98—99° schmelzend, sehr beständig und leichter löslich in Alkohol als das Lacton selbst. Ferner bildet sich bei der Destillation der Dihydrocornicularsäure mit Kalkhydrat **Diphenylmethyläthylketon** $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ein zwischen 324° und 326° kochendes Öl, beim Eindampfen ihrer Auflösung in Kalilauge bildet sich **Phenylbernsteinsäure** und **Toluol** und bei der Behandlung der wässerigen Lösung der Säure mit Natriumamalgam **Tetrahydrocornicularsäure,** die jedoch rasch unter Abspaltung von Wasser in ihr **Lacton** $C_{17}H_{16}O_2$ übergeht. Letzteres bildet farblose, blättrige, bei 69—71° schmelzende Nadeln, besitzt einen angenehmen, schwach hyazinthartigen Geruch, zerfließt in Alkohol und ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser.

Pulvinsäureanhydrid, Pulvinsäuredilacton.

$C_{18}H_{10}O_4$.

```
                O        CO
                |        |
C6H5—C : C—C : C—C6H5
         |        |
         CO———O
```

Vorkommen: In mehreren Flechten (siehe Stictaurin).

Darstellung: Stictaurin wird mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang gekocht, wobei das vorhandene Calycin in Acetylcalycin übergeht, das aus der Lösung beim Erkalten zuerst krystallisiert, dann das Dilacton. Oder Vulpinsäure wird über 200° oder mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid erhitzt oder Pulvinsäure mit Essigsäureanhydrid gekocht.

Synthetisch wird es durch Verseifung des Dinitrils der Diphenylketipinsäure mit der dreifachen Menge 60 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler. Nach 2—3 stündigem Kochen

wird die erkaltete Masse in Wasser gegossen, wobei ein bis 70% Pulvinsäuredilacton enthaltender Niederschlag entsteht. Wird dieser Niederschlag in Äther gelöst und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid dazugegeben, so läßt sich damit die Ausbeute von Dilacton noch vermehren[1]).

Das Pulvinsäuredilacton gibt, indem sich die beiden Lactonbindungen derselben lösen, sehr leicht Derivate der Pulvinsäure, nur sind die beiden Lactonbindungen nicht gleichwertig und dementsprechend auch die betreffenden gleich zusammengesetzten Derivate. Es ist daher zwischen α- oder cis- und β- oder trans-Verbindung zu unterscheiden[2])[3]).

α-Monomethylester, Vulpinsäure.

$$C_{16}H_{11}O\langle{}^{COOH}_{COOCH_3}$$

Wird erhalten durch Digestion von Pulvinsäuredilacton mit Methylalkohol oder durch Eintragen desselben in methylalkoholischer Kalilösung.

Physiologische Eigenschaften: Die Vulpinsäure in Form ihres Natriumsalzes innerlich subcutan oder intravenös injiziert wirkt auf Warmblüter giftig. Am empfindlichsten sind Katzen, bei denen pro Kilogramm innerlich 30 mg und intravenös schon 25 mg tötlich wirken. Die Symptome bestehen in Dyspnöe, Erbrechen, Zuckungen, Ansteigen des Blutdruckes und Pulsverlangsamung. Bei Applikation desselben in den Magen wird dieser außerdem noch lokal gereizt. Bei subcutaner oder chronischer Vergiftung per os zeigen sich deutlich Irritationserscheinungen der ersten Wege, sowie Albuminurie und Nephritis. Bei Kaninchen finden sich dann Massen von vulpinsaurem Calcium im Nierenparenchym. Für Ascariden ist die Säure nur ein schwaches Gift[4]).

In Skandinavien wurde die Evernia vulpina früher von den Bauern zur Vergiftung von Wölfen verwendet, indem einem aus Krähenaugen bestehenden Köder Teile der Flechte beigemischt wurden, zu dem noch Glassplitter kamen, um damit innere Verletzungen der Tiere zu erzielen, von denen aus das Gift in das Blut dringen sollte. Auch für Hunde soll dieses Gift tötlich sein, nicht aber für Füchse[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siehe unter Vulpinsäure.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{19}H_{13}O_5K + H_2O$, hellgelbe, nadelförmige Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Natriumsalz $C_{19}H_{13}O_5Na$, hellgelbe Prismen, leicht löslich in Wasser.

Ammoniumsalz $C_{19}H_{13}O_5 \cdot NH_4 + H_2O$, dem Kaliumsalz ähnlich.

Bariumsalz $(C_{19}H_{13}O_5)_2Ba + 7\,H_2O$, hellgelbe, nadelförmige Krystalle. Bisweilen bilden sich auch dunklere Krystalle mit einem anderen Wassergehalt.

Silbersalz $C_{19}H_{13}O_5Ag$, gelber Niederschlag, in kochendem Wasser unter teilweiser Zersetzung löslich.

Acetylmethylester, Acetylvulpinsäure $C_{16}H_{10}O\langle{}^{COOC_2H_3O}_{COOCH_3}$. Entsteht beim Erwärmen der Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid. Farblose, atlasglänzende Prismen vom Schmelzp. 155—156°, unlöslich in Soda, wird aber beim Kochen mit Ammoniak zu Vulpinsäure verseift.

Dimethylester $C_{16}H_{10}O \cdot (COOCH_3)_2$, durch Umsetzung des neutralen, pulvinsauren Silbers mit Jodmethyl zu erhalten, krystallisiert aus Holzgeist in kleinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 141°. Verbindet sich mit Piperidin zu

$$C_{30}H_{40}O_6N_2 = \underset{COOCH_3}{C_6H_5-C} : \underset{OHNC_5H_{11}}{C}-\overset{COOCH_3}{C} : \underset{OHNC_5H_{11}}{C}-C_6H_5$$

und vom Schmelzp. 147—148°.

α-Monoäthylester $C_{16}H_{10}O\langle{}^{COOH}_{COOC_2H_5}$ entsteht beim Auflösen des Pulvinsäureanhydrids in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, sowie beim Erhitzen mit Alkohol. Durchsichtige, gelbe, trikline Tafeln vom Schmelzp. 127—128°.

---

[1]) Volhard, Annalen d. Chemie **282**, 1 [1894].

[2]) Spiegel, Annalen d. Chemie **219**, 3 [1883].

[3]) Schenck, Annalen d. Chemie **282**, 21 [1894].

[4]) Kobert, Über Giftstoffe der Flechten. Sitzungsberichte der Dorpater Naturforscher-Gesellschaft **1892**, 157—172.

Acetylmonoäthylester $C_{16}H_{10}O \cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{COO \cdot C_2H_3O}{COOC_2H_5}$ bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 143—144°.

α-β-Methyläthylester, Äthylpulvinsäuremethylester $C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOCH_3}{COOC_2H_5}$ krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Eisessig in derben, großen Prismen vom Schmelzp. 150 bis 151°. Seine Piperidinverbindung schmilzt bei 151° und scheint krystallographisch von der seines isomeren Esters nicht verschieden zu sein.

β-α-Äthylmethylester, Vulpinsäureäthylester $C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOCH_3}$ krystallisiert aus Alkohol in dünnen, rhombischen Blättchen, aus Äther oder Essigäther in derberen Krystallen. Schmelzp. 138—139°. Seine Piperidinverbindung krystallisiert in kleinen farblosen Prismen vom Schmelzp. 152—153°.

α-β-Methyl-n-propylester, Vulpinsäure-n-propylester $C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_3H_7}{COOCH_3}$, unscheinbare, kleine Blättchen vom Schmelzp. 95—96°, sehr leicht löslich in Alkohol. Seine Piperidinverbindung, prismatische Krystalle, schmilzt bei 149°.

β-α-n-Propylmethylester, n-Propylpulvinsäuremethylester $C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOCH_3}{COOC_3H_7}$ bildet schöne Nadeln, die bei 121—122° schmelzen. Seine Piperidinverbindung schmilzt bei 126°.

α-Resorcylester $C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COO \cdot C_6H_4(OH)}$ bildet sich beim Erhitzen vom Dilacton mit Resorcin auf 220°. Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 207—208°.

n-Propylpulvinsäure $C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COO \cdot C_3H_7}$, aus dem Dilacton mit Kali in Propylalkohol zu erhalten, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 134°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der Vulpinsäure.

α-Pulvinaminsäure.

$$C_{18}H_{13}O_4N = C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{CO \cdot NH_2}$$

Darstellung: Das Dilacton wird mit Aceton und wässerigem Ammoniak gekocht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, monokline Kryställchen vom Schmelzpunkt 226°. Bei 150° spaltet sich Ammoniak ab und bildet sich Dilacton. Löst sich leicht in Aceton, schwer in Alkohol, Benzol oder Äther, nicht in Wasser. Löst sich in kohlensauren Alkalien und wird daraus durch Essigsäure gefällt. In alkalischer Lösung oxydiert Permanganat diese Säure unter Entwicklung eines Geruchs nach Bittermandelöl. Kalkmilch spaltet nicht die Säure beim Kochen, dagegen Alkali.

Derivate: **Ammoniumsalz** $C_{18}H_{12}O_4N \cdot NH_4$, Nadeln, bei 218° schmelzend, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol.

Kaliumsalz $C_{18}H_{12}O_4N \cdot K + 5\,H_2O$, lange, rosettenförmig vereinigte Nadeln.

Zinksalz $(C_{18}H_{12}O_4N)_2Zn$, flockiger, gelber Niederschlag.

Silbersalz $C_{18}H_{12}O_4NAg + H_2O$, gelber Niederschlag, aus dem Kaliumsalz durch Silbernitrat zu erhalten, unlöslich in Wasser, von Licht sich schnell zersetzend.

α-Pulvinmethylaminsäure.

$$C_{19}H_{15}O_4N = C_{16}H_{10}O\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{CO \cdot N \cdot HCH_3}$$

Darstellung: Pulvinsäuredilacton wird mit 10proz. Methylaminlösung unter Zusatz von Alkohol bis zur Lösung desselben gekocht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisiert die Säure in bei 237° schmelzenden, quadratischen Blättchen. Löst sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol.

Derivate: Das **Kalium-** und **Natriumsalz** krystallisiert in feinen Nadeln, deren Lösungen mit Schwermetallsalzen Niederschläge geben. Das **Methylaminsalz** $C_{19}H_{14}O_4N \cdot NH_3CH_3 + H_2O$, bildet fast farblose, bei 214° schmelzende Prismen. Das **Bariumsalz** ist ein krystallinischer Niederschlag.

α-Pulvindimethylaminsäure.

$$C_{20}H_{17}O_4N = C_{16}H_{10}O\langle{COOH \atop COON(CH_3)_2}$$

Wird in analoger Art wie die Pulvinmethylaminsäure gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ist ein vollkommenes Analogon der Pulvinamin- und Pulvinmethylaminsäure. Schmilzt bei 211°, bildet kleine Prismen, welche sich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig lösen. Das **Dimethylaminsalz** $C_{20}H_{16}O_4N \cdot NH_2(CH_3)_2$ bildet große rhombische Blättchen.

α-Pulvinanilinsäure.

$$C_{24}H_{17}O_4N = C_{16}H_{10}O\langle{COOH \atop CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

Darstellung: Pulvinsäuredilacton (1 Mol.) wird mit Anilin (2 Mol.) zusammengerieben, dann mit Äther angerieben, abgesaugt und der Rückstand aus Toluol oder Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Benzol, Toluol, Amylalkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Bildet Krystalle vom Schmelzp. 187—188°, in kohlensauren Alkalien löslich unter Bildung schöner Alkalisalze, deren Lösungen mit den Salzen der Schwermetalle unlösliche Niederschläge geben.

Derivate: **Kaliumsalz** $C_{24}H_{16}O_4N \cdot K + 2\,H_2O$, aus Wasser harte, gelbe Krystalldrusen.

Ammoniumsalz $C_{24}H_{16}O_4N \cdot NH_4$, bildet gelbe, bei 153° schmelzende Prismen.

Zinksalz $(C_{24}H_{16}O_4N)_2Zn$, flockiger Niederschlag, beim Stehen krystallinisch werdend. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, wobei Anilin abgespalten wird.

α-Pulvinpiperidinsäure.

$$C_{23}H_{21}O_4N = C_{16}H_{10}O\langle{COOH \atop CON\,C_5H_{10}}$$

Darstellung: 10 g Dilacton werden mit Alkohol angefeuchtet und dann mit 6 g Piperidin zusammengerieben. Es bildet sich das Piperidinsalz, aus welchem Essigsäure die Säure abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die unmittelbar erhaltene Säure schmilzt bei 162—167° und scheidet sich aus Alkohol als undeutlich krystallinische Masse ab, welche von dunkelgelben Prismen durchsetzt ist. Dieses Gemenge schmilzt zwischen 150 und 160°. Löst sich sehr leicht in Benzol, Toluol, Methylalkohol, Essigäther, Chloroform, nicht in Äther und Petroläther. Aus ihrer Auflösung in Eisessig scheidet sich nach einiger Zeit Pulvinsäuredilacton ab.

Derivate: Die Salze der Pulvinpiperidinsäure zersetzen sich sehr leicht, namentlich die der Schwermetalle, welche schon beim Kochen mit Wasser Piperidin abscheiden.

Piperidinsalz $C_{28}H_{32}O_4N_2$, bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 220°.

Kaliumsalz $C_{23}H_{20}O_4N \cdot K + 2\,H_2O$, gelbe Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser.

Calciumsalz $(C_{23}H_{20}O_4N)_2Ca$, hellgelber Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

α-Pulvin-α-naphthylaminsäure.

$$C_{28}H_{19}O_4N = C_{16}H_{10}O\langle{COOH \atop CO \cdot NC_{10}H_8}$$

Darstellung: Gleiche Mol. Pulvinsäuredilacton und α-Naphthylamin werden in Alkohol- oder Toluollösung erhitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotgelbe, flimmernde Blättchen vom Schmelzp. 211—212°, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Wird durch Säuren nicht gespalten, dagegen durch Alkalien.

Derivate: Die Alkalisalze sind unlöslich in Wasser und werden beim Erwärmen mit Alkali unter Abspaltung von α-Naphthylamin zersetzt.

Ammoniumsalz $C_{28}H_{22}O_4N_2$, gelbe Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 208°.

Bariumsalz $(C_{28}H_{18}O_4N)_2Ba$, feine Nädelchen, in Alkohol etwas löslich.

α-Pulvin-β-naphthylaminsäure.

$C_{28}H_{19}O_4N$.

Darstellung: In gleicher Weise wie die α-Naphthylverbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, rotgelbe, bei 192° schmelzende Krystalle.

Derivate: **Ammoniumsalz** $C_{28}H_{22}O_4N_2$. Die Säure wird in Alkohol gelöst und alkoholisches Ammoniak hinzugegeben. Krystallisiert in kleinen Prismen, welche bei 177° zu sintern beginnen, aber erst bei 182° schmelzen.

Bariumsalz $(C_{28}H_{18}O_4N)_2Ba$, scheidet sich aus Alkohol in Warzen ab, welche bei der Berührung mit Wasser zu einem fein krystallinischen Pulver zerfallen.

α-Pulvinhydroxamsäure.

$$C_{18}H_{13}O_5N = C_{16}H_{10}O \cdot \left\langle \begin{matrix} COOH \\ CO \cdot NHOH \end{matrix} \right.$$

Darstellung: Gleiche Mol. Dilacton, Hydroxylaminchlorhydrat und wasserfreies Natriumacetat werden in Eisessiglösung erhitzt. Die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung scheidet beim Erkalten die Säure ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flimmernde, quadratische Blättchen, welche bei 194° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Reagiert gegen Phenolphthalein und Barytwasser zweibasisch, gegen Anilin indes, wie die übrigen stickstoffhaltigen Pulvinsäuren, nur einbasisch. Salzsäure spaltet Hydroxylamin ab.

Derivate: Das **Natriumsalz** bildet feine Nadeln, in Alkohol und warmem Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Anilinsalz** $C_{24}H_{20}O_5N_2$ bildet schillernde, rechtwinklige Blättchen vom Schmelzp. 163—164°.

α-Pulvinphenylhydrazinsäure.

$$C_{24}H_{18}O_4N_2 = C_{16}H_{10}O \cdot \left\langle \begin{matrix} COOH \\ CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$$

Darstellung: Gleiche Gewichtsteile Phenylhydrazin und Dilacton werden zusammengerieben, wobei die Reaktion erfolgt. Die Masse wird abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht, wobei das Phenylhydrazinsalz der Säure ungelöst bleibt, aus welchem die Säure durch Salzsäure abzuscheiden ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Prismen vom Schmelzp. 201—202°, schwer löslich in Alkohol, reagiert kaum sauer, löst sich aber in kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure. Konz. Alkalien scheiden aus der Säure Phenylhydrazin ab.

Derivate: **Phenylhydrazinsalz** $C_{30}H_{26}O_4N_4$, hellgelbe, feine Nadeln, bei 170° unter Zersetzung schmelzend, leicht löslich in Alkohol.

Ammoniumsalz $C_{24}H_{21}O_4N_3$, hellgelbe, feine Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und wird beim Kochen damit zum Teil zersetzt. Schmelzp. 187—188°.

Calciumsalz $(C_{24}H_{17}O_4N_2)_2Ca$, durch Wechselzersetzung erhalten, bildet gelbe Flocken, krystallisiert aus Alkohol in Prismen, ist unlöslich in Wasser.

Isovulpinsäure.

$C_{18}H_{11}O_5 \cdot CH_3$.

Darstellung: Nebenprodukt beim Erhitzen der Vulpinsäure auf 200°. Die Masse wird mit Alkohol behandelt, wobei die Isovulpinsäure neben indifferenten Substanzen in die alkoholische Lösung übergeht [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, goldglänzende Blätter vom Schmelzp. 124°. Die Lösung ihrer Salze haben einen orangefarbenen Stich.

[1]) Spiegel, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **13**, 1629—1635, 2219—2221; **14**, 1686—1696; Annalen d. Chemie **219**, 15 [1883].

Dritte Gruppe.

Thiophansäuresippe.

Schwefelgelbe Körper, welche in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, mit Ausnahme des **Subauriferins**, schwarzgrün bis schmutzigblaue Färbung zeigen.

Pulverin.

Vorkommen: In Lepraria latebrarum Ach. auf Dolomit in der Nähe von Brand (Vorarlberg)[1]).

Darstellung: Die Ätherextraktlösung wird mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird mit kaltem Alkohol behandelt, das Ungelöste (Atranorin) beseitigt und die Lösung verdunstet; der nunmehrige Rückstand wird in heißem Eisessig gelöst, aus welchem zweierlei Krystalle, farblose Nadeln und gelbe, körnige Krystalle, anschießen, die leicht mechanisch zu trennen sind. Letztere Krystalle werden durch Umlösen aus heißem Eisessig gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blaßgelbes, aus kleinen Rhomboedern bestehendes Pulver, schmilzt bei 262° unter Zersetzung, sublimiert indes, wenn rasch erhitzt. Löst sich kaum in kaltem Eisessig, Chloroform, Benzol oder Aceton, etwas leichter darin beim Erwärmen. Auch Alkohol, selbst beim Kochen, löst schwer; die Lösung reagiert neutral und wird von wenig Eisenchlorid schmutzigblau gefärbt. Pottasche löst es nicht, dagegen verdünnte Kalilauge, aus welcher es durch Salzsäure in Flocken gefällt wird. Konz. Schwefelsäure löst es mit gelblicher Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird. Von konz. Schwefelsäure wird es beim kurzen Kochen nicht angegriffen.

Subauriferin.

Vorkommen: In Parmelia subaurifera, Nylander[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Benzol ausgekocht und die Lösung durch Destillation eingeengt, wobei das Subauriferin ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, bei etwa 263° schmelzend, in kaltem Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig und Äther sehr schwer löslich, in heißem Benzol und kochendem Eisessig etwas besser löslich. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid schwach ungarweinrot. Unlöslich in Kaliumbicarbonat und Soda, löslich mit gelber Farbe in Natronlauge. Konz. Schwefelsäure löst es unter Gasentwicklung mit gelber Farbe.

Thiophaninsäure.

Mol.-Gewicht 294,05.
Zusammensetzung: 48,97% C, 2,05% H.

$$C_{12}H_6O_9.$$

Vorkommen: In Pertusaria lutescens Hoffm., sowie in P. Wulfenii DC.[3]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther ausgezogen und dieser bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei die Säure fast rein als gelbes Pulver ausfällt. Oder Thiophansäure (s. d.) wird mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. gekocht[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Äther in hellgelben, sehr kurzen Nädelchen resp. mikroskopischen Prismen, bei etwa 264° schmelzend. Löst sich schwer in Äther und Alkohol; letztere Lösung wird durch wenig Eisenchlorid grünlichschwarz gefärbt.

---

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 545 [1898].
[2]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 124.
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 143 [1901]; **338**, 57 [1905].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 494 [1898].

Thiophansäure.

Mol.-Gewicht 342,05.
Zusammensetzung: 42,09% C, 1,76% H.

$$C_{12}H_6O_{12}.$$

Vorkommen: In Lecanora (Zeora) sordida var. Swartzii[1]) und L. sordida var. glaucoma Hoffm.[2]).

Darstellung: Bei der Extraktion der ersteren Flechte durch Äther wird die Thiophansäure mit Atranorin gemengt in der Fraktion A erhalten, aus welcher die Thiophansäure durch Kaliumbicarbonat herausgelöst wird. Letztere Lösung wird sodann mit Salzsäure übersättigt und mit viel Äther die Thiophansäure ausgeschüttelt, welche dieselbe bei der Destillation als Krystallmasse zurückläßt. Ist durch Umlösen aus Eisessig zu reinigen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig krystallisiert die Säure in schwefelgelben Nädelchen, aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, vierseitigen Prismen, welch letztere von sechs rhombischen Flächen begrenzt sind. Schmilzt bei 242°, bräunt sich dann und stößt endlich einen weißen Rauch aus, der sich an den kalten Teilen des Glases, in welchem erhitzt wird, zu einem weißen, undeutlich krystallinischen Beschlag verdichtet, welcher sich in Alkohol leicht löst und durch Eisenchlorid grünlichschwarz gefärbt wird.

Die Thiophansäure löst sich sehr schwer in Äther und Petroläther, etwas leichter in heißem Alkohol, besser in Chloroform, Benzol oder Eisessig. Aus letzterem wie aus Alkohol krystallisiert die Säure mit 1 Mol. H_2O, aus Benzol wasserfrei. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid grünlichschwarze, mit Chlorkalklösung braunrote Färbung, die auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung in Gelb übergeht. Konz. Schwefelsäure löst die Säure fast farblos; beim Erhitzen wird die Lösung dunkel, bleibt aber klar.

Derivate: Die Tiophansäure ist zweibasisch. Das **Kaliumsalz** $C_{12}H_4O_{12}K_2 + 4\,H_2O$ krystallisiert in gelben Nadeln, deren wässerige Lösung neutral reagiert. Das **Bariumsalz** $C_{12}H_4O_{12}Ba + 5\,H_2O$ ist ein gelber, gelatinöser Niederschlag, der beim Vermischen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium entsteht. Bildet lufttrocken eine gelbe, glänzende Masse. Das **Bleisalz** ist ein gelber amorpher Niederschlag.

Die Thiophansäure erleidet keine Veränderung, wenn sie mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von frischgeschmolzenem, essigsaurem Natrium zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wird. Dieselbe wird nicht verestert beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol und nicht verändert beim Kochen mit Bariumhydroxydlösung, außer daß sich deren Bariumsalz bildet. Dagegen wird die Säure beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. in Thiophaninsäure übergeführt, indem sich gleichzeitig Jod abscheidet: $C_{12}H_6O_{12} + 6\,HJ = C_{12}H_6O_9 + 3\,H_2O + 6\,J$.

Beim Schmelzen der Säure mit der 6fachen Menge Kaliumhydroxyd und etwas Wasser bildet sich eine Substanz, die in kurzen farblosen Prismen krystallisiert.

Vierte Gruppe.

Physcionsippe.

Die hierher gehörigen Stoffe geben mit Ätzalkalien purpurne bis violette Lösungen oder Verbindungen.

Blastenin.

Synonym: Blasteniasäure.

Vorkommen: In Blastenia arenaria Mass.[3]), Bl. percrocata Arnold[4]).

Darstellung: Die Flechten werden mit Äther extrahiert, die Lösung mit Soda- oder Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, letztere dann mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der bei der Destillation des Äthers bleibende krystallinische Rückstand wird durch Umlösen in Eisessig gereinigt.

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 490 [1898].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 343 [1903].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 486 [1898].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 549 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangerote Krystallaggregate, aus kurzen Prismen bestehend, die an dem freien Ende durch Pinakoid abgestumpft sind. Schmelzpunkt gegen 270°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform. Die Lösungen erscheinen orangerot. Konz. Kalilauge, einfach- und zweifachkohlensaures Kalium, sowie Ammoniak lösen purpurrot, konz. Schwefelsäure rot, beim Erwärmen dunkler werdend.

Endococcin.

Vorkommen: In Physcia endococcina Körber[1]).

Darstellung: Bleibt im Äther nach der Behandlung mit Soda gelöst und krystallisiert dann beim Verdunsten der mit etwas Alkohol vermischten Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther oder Ätheralkohol in winzigen Prismen von gelblicher bis grünlichgelber Farbe, würfelig und von vielen rhombischen Flächen begrenzt. In Äther und Alkohol schwer löslich, unlöslich in Natriumbicarbonat und kalter Sodalösung. Kalilauge löst mit purpurner, konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Fragilin.

Vorkommen: In Sphaerophorus fragilis L.[2])[3]) und Sph. coralloides Pers.[2]).

Darstellung: Der Ätherauszug wird auf etwa $^1/_4$ der Flechtenmenge abdestilliert, die hinterbleibende Krystallmasse nach der Behandlung mit wenig Äther mit Sodalösung ausgezogen, wobei das Fragilin ungelöst bleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus heißem Eisessig in kleinen, rechteckigen Täfelchen, im durchfallenden Lichte gelbgrünlich erscheinend, meist zu Rosetten aggregiert, die dem bloßen Auge in Masse ockergelb bis goldgelb erscheinen. In heißem Benzol gut, in kaltem weniger löslich. Alkohol und Äther lösen in der Kälte sehr schwer, in der Wärme besser, sehr gut heißer Eisessig, weniger kalter. Unlöslich in Natriumbicarbonat und in kalter Sodalösung, während heiße Sodalösung, wenn auch schwer, mit violetter Farbe löst. Kali- und Natronlauge, sowie konz. Schwefelsäure lösen purpurviolett bzw. purpurn.

Hymenorhodin.

Vorkommen: In Haematomma porphyrium Pers.[4]).

Darstellung: Der Ätherauszug wird bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, die sich abscheidende Masse beseitigt, das Filtrat mit Natriumbicarbonat gewaschen und nun weiter verdunsten gelassen. Es krystallisiert jetzt ein Gemisch von Zeorin, Atranorin, Leiphämin und Hymenorhodin. Letztere beiden Stoffe gehen beim Auskochen des Gemisches mit Alkohol in Lösung, aus welcher zunächst das Hymenorhodin krystallisiert, das durch Umkrystallisieren aus Benzol zu reinigen ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol krystallisiert das Hymenorhodin in gelbroten bis rotbräunlichen kleinen, drusenartig vereinigten Nadeln. Die breit entwickelten Flächen sind rhombisch mit einem spitzen Winkel von etwa 80°. Zeigt starken Pleochroismus vom blassen Schwefelgelb bis intensiven Rotbraun. Aus heißem Alkohol krystallisiert es weniger schön. Kalilauge löst nicht, färbt aber die Krystalle purpurn bis violettbraun, konz. Schwefelsäure löst mit purpurner bis purpurvioletter Farbe.

Sitz: In der Schlauchschicht der Apothecien, deren purpurrote Farbe es bedingt.

Nephromin.

$C_{16}H_{12}O_6$.

Vorkommen: In Nephromium lusitanicum Schaer[5])[6]).

Darstellung: Der Ätherauszug wird destilliert, der bleibende Rückstand nach Beseitigung der Schmieren in heißem Eisessig gelöst, aus welchem sich zuerst das Nephromin abscheidet.

---

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 309 [1905].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **300**, 343 [1898].
[3]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 282 [1905].
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 117 [1906].
[5]) Bachmann, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **5**, 192 [1887].
[6]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 443 [1898]; **68**, 52 [1903].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, ockerfarbene Nadeln, leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, wenig in Petroläther. Schmilzt gegen 196° unter Zersetzung. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe, dagegen lösen Alkalien und deren Monocarbonate mit purpurroter Farbe.

Sitz: Im Mark der Flechte, welches dadurch gelb erscheint, sowie in dem gleichfalls gelben Subhymenium.

Orygmäasäure.

Vorkommen: In Sticta oxygmaea Ach.[1]).

Darstellung: Der Ätherauszug wird abdestilliert, der Rückstand mit wenig Äther zur Entfernung rotbraunen Harzes abgespült und dann mit Natriumbicarbonatlösung extrahiert. Aus letzterer Lösung wird die Säure durch Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Metallglänzende, kupferrote Blättchen, bei etwa 310° unter Zersetzung schmelzend, sehr schwer löslich in kaltem Äther, Chloroform und Benzol, besser in Alkohol, heißem Äther und Chloroform. Diese Lösungen sind himbeerrot bis blutrot. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid violettbraun bis sepiabraun gefärkt. Kali- und Natronlauge, Ammoniak- und Sodalösung lösen leicht und mit violetter Farbe, etwas weniger Natriumbicarbonat, konz. Schwefelsäure purpurrot. Das Natriumsalz bildet violette Nadeln, dessen Lösung mit Chlorbarium und Chlornatrium feine, zu runden Aggregaten vereinigte violette Nadeln gibt, unlöslich in Wasser.

Physcion.

Mol.-Gewicht 284,09.

Zusammensetzung: 67,58% C, 4,25% H.

$$C_{16}H_{12}O_5 = C_{15}H_7O_2 \cdot (OH)_2 \cdot (OCH_3)$$

CO

CH₃

CO

Synonym: Harziges Wandflechtengelb[2]), Parmelgelb[3]), Chrysophansäure (rein)[4]), Parietin (unreine Substanz)[5]), Physciasäure[6]), Chrysophyscin[7]).

Vorkommen: In Xanthoria parietina L. Fr.[4])[8])[9]), X. lychnea var. pygmaea Bory (candelaria Ach.[10])[11]), — var polycarpa Ehrh.[10]), Tornabenia flavicans Sw.[12])[13]), var. crocea Ach.[13]) — var. acromela Pers.[13]), T. chrysophthalma L. Mass.[13]), Gasparrinia cirrochroa Ach.[14]), G. elegans Lk. Tornab.[5])[15])[16]), G. murorum Hoffm.[15]), G. decipiens Arnold[15]), G. sympageum Ach.[17]), Fulgensia fulgens Sw.[18]), Callopisma aurantiacum Lighft Kbr. β, flavovirescens Hoffm.[14])[19]), Call. Jungermanniae Vahl[20]).

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 124 [1901].
[2]) Schrader, Schweigers Journ. **33** [1819].
[3]) Herberger, Repertorium f. d. Pharmazie **47**, 202.
[4]) Rochleder u. Heldt, Annalen d. Chemie **48**, 12 [1843].
[5]) Thompson, N. Edinb. Philos. Journ. **37**, 187 [1843]; Annalen d. Chemie **53**, 252 [1845].
[6]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 247 [1882].
[7]) Lilienthal, Diss. Dorpat 1893.
[8]) Hesse, Annalen d. Chemie **117**, 348 [1861].
[9]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 177 [1895].
[10]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 439 [1898].
[11]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 310 [1897].
[12]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 300 [1905].
[13]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **76**, 38—44 [1907].
[14]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 288, 290 [1897].
[15]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 446, 447 [1898].
[16]) Zopf, Annalen d. Chemie **336**, 69 [1904].
[17]) Zopf, Annalen d. Chemie **321**, 299 [1902].
[18]) Zopf, Annalen d. Chemie **317**, 119 [1901].
[19]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 557 [1902].
[20]) Zopf, Annalen d. Chemie **346**, 90 [1906].

Darstellung: Die Xanthoria wird mit Äther extrahiert, dieser abdestilliert, das sich dabei abscheidende Physcion nach der Behandlung mit heißem Petroläther und zweimaligem Auskochen mit verdünnter Sodalösung wiederholt aus heißem Eisessig umkristallysiert. Oder die Flechte wird mit heißem Benzol extrahiert, dieses abdestilliert, der Rückstand mit Petroläther behandelt und das Ungelöste wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Das Physcion ist im Darmtraktus beim Menschen ohne jede Wirkung. Auch in Tierversuchen erwies es sich innerlich völlig wirkungslos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in ziegelroten, metallglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 207° [1]), 204—204,5° [2]), ca. 200° [3]), 202—203° [4]) und löst sich 1 T. bei Zimmertemperatur in 221 T. Chloroform, 442 T. Aceton, 820 T. Benzol, 1091 T. Eisessig, 1608 T. Schwefelkohlenstoff, 4689 T. Äther, 6988 T. Petroläther und 11436 T. Alkohol [3]), bei 15° in 625 T. Benzol und 9000 T. Alkohol. In wässeriger Lösung der Alkalicarbonate ist die Substanz so gut wie unlöslich, dagegen lösen Kali- und Natronlauge leicht und mit blutroter Farbe, namentlich auf Zusatz von Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, Wasser scheidet daraus die unveränderte Substanz ab. Bei der Reduktion mit Zinkstaub liefert es β-Methylanthracen [1]).

Derivate: Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit 2 Mol. KOH scheidet sich die blauviolette Verbindung $C_{16}H_{10}O_5K_2 + 2\,H_2O$ ab, welche sich beim Lösen in heißem Alkohol zersetzt und nun die Verbindung $C_{16}H_{11}O_5K + H_2O$ gibt, die in purpurnen Nadeln krystallisiert und an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure Physcion abscheidet.

Diacetylphyscion $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$, wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat erhalten, bildet lange, grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 183°, schwer löslich in kochendem, kaum in kaltem Alkohol.

Monobenzoylphyscion $C_{16}H_{11}(C_7H_5O)O_5$, durch mehrstündiges Erhitzen mit dem fünffachen Gewicht Benzoylchlorid auf 85° erhältlich. Gelbe, bei 171° schmelzende Nadeln, schwer in heißem Alkohol und Eisessig löslich.

Dibenzoylphyscion $C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_5$ entsteht beim zweistündigen Kochen von Physcion mit Benzoylchlorid. Bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 230°, gut löslich in heißem, wenig in kaltem Eisessig und in heißem Alkohol.

Mononitrophyscion $C_{16}H_{11}(NO_2)O_5$ bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure von 1,38 spez. Gew. oder rauchender Salpetersäure auf Physcion und scheidet sich aus eisessigsaurer Lösung zuerst ab. Kleine, orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 210°.

Dinitrophyscion $C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_5$ bleibt bei der Darstellung der vorigen Verbindung in Eisessig gelöst. Ist deutlich krystallinisch, schmilzt bei 96°, löst sich in Natronlauge mit dunkelkirschroter Farbe, ist sehr empfindlich gegen Ammoniak, in welchem es sich mit purpurvioletter Farbe löst. Essigsäure erzeugt in letzterer Lösung einen purpurnen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft cantharidenglänzend erscheint.

Physcihydron $C_{16}H_{14}O_4$ bildet sich bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Physcion in Eisessiglösung. Hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 180—182°, leicht löslich in heißem Alkohol, schön aus Benzol krystallisierend. Bildet mit Essigsäureanhydrid ein Derivat, das beim Verdunsten der Lösung als halbkristallinischer Rückstand zurückbleibt.

Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$ wird beim Erwärmen von Physcion mit Jodwasserstoffsäure erhalten, das aus Eisessig in glänzenden braunen Nadeln vom Schmelzp. 198° krystallisiert, sich ziemlich leicht in Äther löst, weniger in Alkohol, leicht dagegen in heißem Eisessig und mit dunkelkirschroter Farbe in Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, Kalium- oder Natriumcarbonat. Der gleiche Körper bildet sich beim Erhitzen von Physcion mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°; nur krystallisiert derselbe dann aus Eisessig in grünlichen metallglänzenden Blättchen, ebenfalls bei 198° schmelzend.

Protophyscihydron $C_{15}H_{12}O_4$ bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Physcion, krystallisiert aus heißem Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 210°, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, wenig in Äther, schwer in Benzol, nicht in Petroläther.

α-Methylphyscion $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_3 \cdot (OCH_3)_2$ bildet sich neben β-Methylphyscion bei der längeren Einwirkung von Jodmethyl auf Physcion bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd

[1]) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 177 [1895] und noch nicht veröffentlichte Untersuchung.
[2]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 247 [1882].
[3]) Lilienthal, Diss. Dorpat 1893.
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **297**, 288, 290 [1897].

in methylalkoholischer Lösung. Chromgelbe Nädelchen und langgestreckte Blättchen vom Schmelzp. 205°. Löst sich in Alkohol ziemlich leicht; diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumhydroxyd rot, jedoch bei weitem nicht so intensiv wie eine Physcionlösung.

β-Methylphyscion $C_{15}H_8O_3(OCH_3)_2$ bleibt in der eisessigsauren Mutterlauge der vorigen Verbindung gelöst und ist daraus durch Wasser zu fällen. Feurigrote, konzentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 178°. Löst sich leicht in Äther und Alkohol. Letztere Lösung gibt mit Kaliumhydroxyd nur schwachrote Färbung.

Physconsäure $C_{16}H_8O_6 = C_{15}H_7O_4 \cdot COOH$ (?) entsteht beim Schmelzen von Physcion mit Kalihydrat unter Zusatz von Wasser. Bläulichschwarzes Pulver, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, dagegen mit blauschwarzer Farbe in Ätzalkalien und Ammoniak löslich und daraus durch Essigsäure in dunkelbraunen amorphen Flocken fällbar.

Rhodocladonsäure.

$C_{15}H_{10}O_8$.

Vorkommen: In den Schlauchfrüchten von Cladonia Flörkeana Fr., f. intermedia Hepp., Cl. macilenta Hoffm. var. styracella Ach. Wainio, Cl. incrassata Flörke, Cl. coccifera L. var. pleurota Flörke, var. stemmatina Ach., var. extensa Ach., Cl. bellidiflora Ach., Cl. deformis Hoffm., Cl. digitata Schaer., var. monstrosa Ach., Cl. bacillaris Nyl. var. clavata Ach. Wainio[1]), in den Schlauchfrüchten von Cl. fimbriata var. fibula Hoffm.[2]).

Darstellung: Die zerkleinerten Köpfchen werden im Soxhlet mit Chloroform extrahiert. Dabei scheidet sich aus der Chloroformlösung die Säure in der Hauptmenge ab; der Rest wird durch Konzentration der Lösung erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig beim langsamen Auskrystallisieren breite, verkehrt keilförmige Blättchen, beim schnellen Krystallisieren lange schmale, dolchartig zugespitzte Blättchen, aus Chloroform kurze rechtwinklig oder nahezu rechtwinklig abgestumpfte Blättchen von tief mennigroter Farbe. Schwärzt sich von etwa 250° ab und verkohlt gegen 280°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Äther, scheidet sich aber bald daraus krystallisiert ab und ist dann kaum löslich in Äther. Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig lösen kalt sehr schwer, letztere beiden aber beim Kochen ziemlich gut und mit leuchtend gelber Farbe. Kochendes Benzol löst kaum besser als kaltes, Schwefelkohlenstoff kaum. Verdünnte Kali- und Natronlauge und deren Carbonate lösen mit braunroter bis purpurvioletter Farbe; Salzsäure erzeugt in diesen Lösungen gelbe Flocken der unveränderten Substanz, die in Sodalösung Permanganat schon in der Kälte reduziert.

Anmerkung: Von anderer Seite[3]) wurde für diese Substanz die Formel $C_{14}H_{10}O_7$ aufgestellt; die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ stimmt indes besser mit den analytischen Resultaten; danach würde diese Substanz wohl $C_6H(HO)_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(CH_3)(HO)_3$ sein.

Rhodophyscin.

Vorkommen: In Physcia endococcina Körber[4]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Chloroform ausgekocht, dieses bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und krystallisieren gelassen. Die Krystallmasse wird zunächst zur Beseitigung von Schmieren mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, dann zur Entfernung eines weißen Körpers mit Alkohol ausgekocht, der übriggebliebene Teil in Äther gelöst und dieser mit Sodalösung gewaschen. Aus letzterer Lösung fällt dann Salzsäure das Rhodophyscin, das aus Benzol oder Eisessig umzukrystallisieren ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig oder Chloroform krystallisiert es in kleinen Blättchen, beim langsamen Krystallisieren auch in 1 mm langen Prismen, ziegelrot von Farbe. Schmilzt nicht, von 200° an verfärbt es sich und verkohlt über 260° hinaus erhitzt. Kochender Äther löst sehr schwer, etwas besser Alkohol, Benzol oder Chloroform, gut heißer Eisessig. Sämtliche Lösungen sind mehr oder weniger gelbrot. Wässeriges Natriumbicarbonat löst nicht, Sodalösung dagegen purpurrot bis purpurviolett, konz. Schwefelsäure

[1]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 321.
[2]) Hesse, Untersuchung noch nicht veröffentlicht.
[3]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 322.
[4]) Zopf, Annalen d. Chemie **340**, 308 [1905].

purpurrot, dann violett und schließlich schön grün werdend. Wasser scheidet dann aus letzterer Lösung einen gelbbräunlichen Niederschlag ab, der aus einem roten und einem olivengrünen Stoffe besteht.

Sitz: Im Mark der Flechte, dessen Färbung es bedingt.

Solorinsäure.

$C_{15}H_{14}O_5$.

Vorkommen: In Solorina crocea L.[1]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Aceton extrahiert, dasselbe bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich die Solorinsäure ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prächtig rote, glänzende Kryställchen, in Masse etwa rubinfarben, jedoch mit einem Stich ins Baune. Sechsseitige Blättchen, mit den Flächenwinkeln 135°, 84° und 141°, seitliche Flächen anscheinend senkrecht auf der ausgedehnten Fläche stehend, pleochroitisch. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Holzgeist, Alkohol, etwas besser in Petroläther, insbesondere in Chloroform und Benzol. Kali- und Natronlauge lösen mit violetter Farbe, Ammoniak und kohlensaure Alkalien mit purpurvioletter Farbe, letztere in der Kälte nur sehr schwer. Baryt- und Kalkwasser geben in Wasser unlösliche, dunkelviolette Verbindungen. Konz. Schwefelsäure löst purpurn bis violett, Wasser scheidet daraus ein rotes Pulver, anscheinend die unveränderte Substanz, ab.

Solorinsäure zeigt in verdünnter Benzol- und Chloroformlösung charakteristische Absorptionsspektren, ferner in verdünnter Lösung in konz. Schwefelsäure nur ein einziges breites Absorptionsband.

Derivate: Beim Kochen mit konz. Salpetersäure bildet sich ein farbloser und ein gelber Körper, mit Essigsäureanhydrid entsteht **Diacetylsolorinsäure** $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5$, goldgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 147—148°, in Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol sowie in Äther schwer löslich.

Sitz: Im Mark der Flechte, das infolgedessen ziegelrot bis safrangelb erscheint und der rindenlosen Unterseite der Flechte ihre prächtige Farbe verleiht. Die Säure bedeckt die Markhyphen in Form roter Körnchen.

Fünfte Gruppe.

Farbige Substanzen, deren Zugehörigkeit zu den vorgenannten Gruppen noch unbekannt oder nicht wahrscheinlich ist.

Atrasäure.

$C_{16}H_{18}O_5$.

Synonym: Atralinsäure.

Vorkommen: In Lecanora atra var. panormitata DeNot., aus Sizilien[2]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Äther extrahiert und die Säure durch Alkohol von Atranorin und Usninsäure getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, gelbe Schuppen vom Schmelzp. 91°, in Äther und Alkohol leicht löslich.

Bellidiflorin.

Vorkommen: In Cladonia bellidiflora Ach. var. coccocephala Ach.[3]).

Darstellung: Die Flechte wird mit Aceton ausgekocht, dieses bis auf einen Rest abdestilliert, die Abscheidung zur Entfernung brauner Schmieren abgepreßt und mit kaltem Benzol behandelt, welches beim Verdunsten neben Zeorin und Usninsäure Bellidiflorin zurückläßt. Durch Soda und verdünnte Kalilauge von der Usninsäure und dem Zeorin zu trennen.

[1]) Zopf, Annalen d. Chemie **284**, 111 [1895]; **364**, 307 [1909].

[2]) Paternò, Atti della R. Accad. dei Lincei II, **3**, 79 (1876); auch Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **9**, 346 (1876).

[3]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 332.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krxstallisiert aus Benzol in winzigen, dicken, vierseitigen Prismen mit rhombischer Grundfläche, aus Aceton auch in sechsseitigen Tafeln. Dickere Krystalle erscheinen rotbraun bis dunkelbraun, bei schwacher Vergrößerung schwarzbraun, dünnere gelbbräunlich. Zeigt Pleochroismus. Löst sich in kaltem Benzol mit rotbrauner Farbe, in Äther schwer, Petroläther kaum, Kalilauge mit gelber Farbe. Unlöslich in Natriumbicarbonat, sowie in konz. Schwefelsäure.

Chiodectin.

Vorkommen: In Chiodecton sanguineum Sw.[1]).

Darstellung: Wird als Ätherfraktion C erhalten, übrigens am besten durch Extraktion der Flechte mit Chloroform gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Chloroform blaßgelbe Prismen vom Schmelzp. 120°, wenig in kochendem, kaum in kaltem Alkohol löslich, scheidet sich aus letzterem, sowie aus heißem Eisessig in körnigen Krystallen ab. Löst sich leicht in Aceton und Chloroform, nicht in Ammoniak oder Sodalösung, kaum in konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Wird es mit letzterer Säure einige Minuten lang gekocht, so ist keine Einwirkung derselben zu bemerken. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchlorid keine Färbung.

Chiodectonsäure.

$C_{14}H_{18}O_5$.

Vorkommen: In Chiodecton sanguineum Sw.[1]).

Darstellung: Wird in der Ätherfraktion B erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Benzol in kirschroten Schüppchen, löst sich leicht in Alkohol und heißem Benzol, weniger in Äther, kaum in Ligroin. Die alkoholische Lösung reagiert sauer, ist blutrot gefärbt und gibt mit wenig Eisenchlorid tintenartige schwarze Färbung, wird dagegen von Chlorkalklösung nicht gefärbt. Sodalösung nimmt die Säure mit blauvioletter Farbe auf, welche sich daraus bald mit blauvioletter Farbe abscheidet.

Bei anhaltender Extraktion der Flechte mit Äther scheidet sich aus demselben ein blauviolettes Pulver ab, das sich sehr wenig in Sodalösung löst, mit blutroter Farbe in Alkohol, welcher dann beim Verdunsten einen dunkelroten Firnis zurückläßt. Diese Substanz, welche auch die rote Farbe der Markschicht dieser Flechte mit bedingt, scheint ein Zersetzungsprodukt der Chiodectonsäure zu sein.

Destrictinsäure.

$C_{17}H_{18}O_7$.

Vorkommen: In Cladina destricta, Nylander[2])[3]).

Darstellung: Die Flechte wird zur Entfernung von l-Usninsäure, Chlorophyll usw. mit Äther ausgekocht. Bei der zweitmaligen Auskochung mit Äther wird im wesentlichen Destrictinsäure als ein indigoblaues Pulver erhalten, welches aus der konz. Lösung ausfällt. Oder die Flechte wird mit Äther extrahiert, die sich hierbei abscheidende Fraktion A (l-Usninsäure) beseitigt, das Filtrat durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, wobei sich eine weitere Menge von l-Usninsäure ausscheidet, das Filtrat hiervon ein- oder zweimal mit gesättigter wässeriger Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen. In letzterem Falle scheidet sich ein fast schwarzer Schlamm ab, der nach Beseitigung der Mutterlauge in Masse purpurviolett erscheint und sich mit purpurvioletter Farbe in reinem Wasser löst. Wird zu dieser Lösung Salzsäure gebracht und mit Äther ausgeschüttelt, so scheidet sich dann aus der letzteren Lösung unter allmählicher Entfärbung die Destrictinsäure ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Indigoblaues Pulver, welches unter dem Mikroskop sphärokrystallinisch erscheint, sehr schwer löslich mit violettroter Farbe in Äther,

[1]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 497 [1904].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **327**, 335 [1903].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 454 [1904] und noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser. — Die ohne Anwendung von Kaliumbicarbonat erhaltene Substanz löst sich leichter in Äther, als die auf andere Weise erhaltene; erstere verliert jedoch allmählich diese leichtere Löslichkeit. Besitzt keinen Schmelzpunkt. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, Salpetersäure färbt die Substanz etwa violettbraun.

Furfuracinsäure.

Vorkommen: In (typischer) Evernia furfuracea L.[1]).

Darstellung: Der Äther färbt sich bei der Extraktion der Flechte, falls diese Säure zugegen ist, rot. Wird diese Lösung mit Natriumbicarbonat gewaschen, so erzeugt dann Salzsäure in dieser einen gelbrötlichen Niederschlag, der nach dem Trocknen mit warmem Benzol ausgezogen wird. Aus der Benzollösung krystallisiert zunächst Atranorin, dann Furfuracinsäure in winzigen Sphärokrystallen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, nur mit der Lupe wahrnehmbare dunkelrotbraune Sphärokryställchen, löst sich sehr schwer und mit gelblicher Farbe in kochendem Wasser, schwer in Äther und Alkohol, etwas besser in Benzol, sehr schwer in kaltem Eisessig. Barytwasser löst nicht, noch wird die Säure umgefärbt.

Placodin.

Vorkommen: In Placodium melanaspis Ach.[2]).

Darstellung: Der ätherische Auszug der Flechte wird auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei das Placodin als kupferrote Masse ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther dünne Blättchen, aus Alkohol kompaktere Formen, kupferrot, metallglänzend, deutlich pleochroitisch. Schmilzt nicht, verkohlt über 245° hinaus erhitzt. Sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. Letztere Lösung erscheint in verdünntem Zustande rein gelb, in konzentriertem ungarwein- oder sherryfarben. Verdünnte Natronlauge löst mit violettbrauner Farbe, verdünnte Sodalösung in der Kälte kaum, in der Wärme mit derselben Farbe. Konz. Schwefelsäure löst nicht, Salpetersäure dagegen mit gelber Farbe.

Sitz: In der braunen Schlauchschicht der Apothecien.

Talebrarsäure.

Vorkommen: In Lepraria latebrarum Ach., auf Sandsteinfelsen am Wege im Grunde von Wehlen zur Bastei (Sachsen)[3]).

Darstellung: Wird teils in der Ätherfraktion A (mit Leprariasäure), teils in B (mit Leprariasäure und Oxyroccellsäure) erhalten. Oxyroccellsäure wird durch Äther, Leprariasäure durch heißes Benzol beseitigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blaßgelbe, vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt 208°, bei welcher Temperatur heftiges Schäumen stattfindet, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig oder Äther, nicht in Benzol. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot. Kali- und Natronlauge, sowie Ammoniak lösen mit gelber Farbe, bald jedoch dunkelbraun werdend. Auch Kalium- und Natriumcarbonat lösen die Säure, durch Überschuß des Lösungsmittels wird aber ein Teil des betreffenden Talebrarsalzes gefällt. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe; Wasser scheidet hieraus gelbe, glänzende Nadeln von **Talebrarinsäure** ab, welche, aus der Lösung gebracht, zu einem gelben, bei 182° schmelzenden Pulver zerfallen. Die Talebrarinsäure löst sich gut in Äther, leicht auch in Alkohol und ziemlich leicht in kochendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln abscheidet. Die alkoholische Lösung der Talebrarinsäure wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt.

---

[1]) Zopf, Beihefte z. Botan. Centralbl. **14**, 107 [1903].
[2]) Zopf, Annalen d. Chemie **288**, 54 [1895].
[3]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 68 [1903].

IV. Stickstoffhaltige Flechtenstoffe.

Pikroroccellin.

Mol.-Gewicht 475,35.
Zusammensetzung: 68,16% C, 6,15% H, 8,86% N.

$C_{27}H_{29}O_5N_3$.

Vorkommen: Angeblich in einer auf Kalkfelsen gewachsenen Varietät der Roccella fuciformis Ach., wahrscheinlich von der Westküste Afrikas[1]).

Darstellung: Die Flechte wird zur Entfernung von Erythrin mit Kalkmilch ausgezogen, dann getrocknet und hierauf mit Weingeist extrahiert, welcher bei der Destillation eine teigige Masse zurückläßt. Diese Masse wird abgepreßt, wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol gekocht, jedesmal abgepreßt, dann zweimal mit Benzol gekocht und hierauf aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich das Pikroroccellin in großen Krystallen ab, gemengt mit feinen Nadeln, welche durch Abschlämmen weggeschafft werden. Schließlich wird die Krystallisation mit Benzol aufgekocht und das Ungelöste durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Weingeist gereinigt.

Physiologische Eigenschaften: Pikroroccellin unter die Haut eines Hundes eingespritzt hatte keine Wirkung, unter die Haut eines Frosches verminderte es dagegen die Reflextätigkeit desselben. Malaria heilt es nicht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol scheidet es sich in langen, stark bitter schmeckenden Prismen vom Schmelzp. 192—194° ab. Unlöslich in Wasser, Petroleum und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Äther und Benzol, mäßig löslich in kochendem Alkohol, dagegen leicht löslich in heißem Eisessig, aus welchem es sich erst bei starker Konzentration wieder abscheidet. Konz. Schwefelsäure färbt es braun und löst es beim Erwärmen.

Derivate: Bei der Destillation mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat geht ein nach Benzaldehyd riechendes Öl, sowie etwas Benzoesäure, über. Beim Kochen von Pikroroccellin mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern der erkalteten Lösung fällt ein farbloser Körper $C_{24}H_{26}O_3N_2$ [2]) aus, welcher aus Schwefelkohlenstoff in großen, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 154° krystallisiert, sich sehr wenig in Äther, mäßig in kochendem Benzol löst. Durch Salpetersäure, wie von Chromsäuremischung, wird diese Substanz oxydiert unter Bildung von Benzaldehyd. Konz. Schwefelsäure löst beim gelinden Erwärmen, Wasser scheidet daraus **Xanthoroccellin** $C_{21}H_{18}O_3N_2$ [2]) ab. Letzteres bildet sich auch beim Erhitzen von Pikroroccellin auf 220° oder beim Kochen desselben mit Schwefel- oder Salzsäure. Werden 10 g Pikroroccellin mit 15 g Eisessig bis zum Lösen gekocht, dann 8 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt und nun 15 Minuten lang am Rückflußkühler weiter gekocht, so krystallisiert jetzt beim Erkalten das Xanthoroccellin in gelben, bei 183° schmelzenden Nadeln, leicht löslich in kochendem Alkohol, mäßig löslich in kochendem Benzol, wenig in heißem Schwefelkohlenstoff und Äther, unlöslich in Petroleum. Kochendes Wasser, dem wenige Tropfen Natronlauge zugesetzt sind, löst es anscheinend unverändert. Konz. Schwefelsäure löst beim Erwärmen gelb, Wasser scheidet es hieraus unverändert ab. Werden 5 g Substanz in 10 ccm kochendem Eisessig gelöst und dazu 5 ccm Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. gebracht, so entwickeln sich rote Dämpfe und erstarrt dann die Lösung beim Erkalten. Die mit Alkohol abgespülten Krystalle sind hexagonale Tafeln, Schmelzp. 275.°

[1]) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie **185**, 14 [1877].

[2]) Stenhouse u. Groves nehmen für den aus Pikroroccellin durch Natronlauge erhältlichen Körper die Formel $C_{24}H_{25}O_3N_2$ und für Xanthoroccellin $C_{21}H_{17}O_3N_2$ an; die hier gebrauchten Formeln stimmen indes ebensogut, wenn nicht besser mit den bezüglichen Resultaten überein. H.

Die Saponine.

Von

R. Kobert-Rostock.

Über Saponine im allgemeinen.

Benennung: Das Wort „Saponin" bedeutet etymologisch seifenartiger Stoff. Im Anfang des vorigen Jahrhunderts bezeichnete es nach L. Rosenthaler[1]) ungefähr ebensoviel wie Extraktivstoff. In diesem Sinne hat Schrader, den man in Deutschland meist mit Unrecht als den Entdecker der Saponine anzuführen pflegt, in Wasser lösliche, in Alkohol aber unlösliche Extraktivstoffe aus Chinarinde, Enzianwurzel und roter Seifenwurzel dargestellt. Das Wort Saponin für chemisch reine, kratzend schmeckende und seifenartig schäumende Stoffe scheint Gmelin[2]) in die wissenschaftliche Literatur eingeführt zu haben. Die französische Literatur führt Bussy[3]) als Entdecker der Saponine an. Der Glykosidcharakter, welcher jetzt unbedingt zur Charakterisierung eines Saponins mit gehört, wurde erst später in die Definition aufgenommen. Sieben Jahrzehnte lang drehte sich die Frage darum, ob die Seifenstoffe der verschiedenen Pflanzen identisch sind oder nicht. Der letzte Autor, welcher (unter G. Dragendorff) für die Identität eintrat, war Joh. Christophsohn[4]). Nachdem ich[5]) gefunden hatte, daß selbst in ein und derselben Droge mehrere Seifenstoffe vorkommen können, und nachdem ich[6]) weiter hatte nachweisen können, daß heißer Ätzbaryt die Wirksamkeit vieler, vielleicht sogar aller Seifenstoffe schädigt, ja auf Null herabsetzt, schlug ich vor, das Wort Saponin auf die entgifteten Seifenstoffe der Pflanzen zu beschränken und die wirksamen mit anderen Namen zu bezeichnen. Dieser Vorschlag hat keinen Beifall gefunden, und ich habe ihn daher auch selbst bald wieder fallen lassen. Nach dem jetzigen Sprachgebrauch ist das Wort Saponin ein Sammelbegriff für eine Gruppe stickstofffreier Seifenstoff-Glykoside, welche durch eine Reihe physikalischer, chemischer und physiologischer Eigenschaften, aber nur falls man diese alle zusammen berücksichtigt, biologisch genügend charakterisiert sind. Über Sapotoxin s. S. 168.

Vorkommen: Sie finden sich, einer posthumen Arbeit von Greshoff zufolge, die erst während der Revision dieser Druckbogen erschien, in Farnen sowie in ca. 70 Familien der Mono- und Dikotyledonen, und zwar in den verschiedensten Organen, wie z. B. in Blättern, wo sie gebildet werden können, in Rinden und Fruchtschalen, wo sie Schutzstoffe sein können, in Samen und Wurzeln, wo sie Reservestoffe vorstellen können usw. Nach Faust[7]) gibt es auch ein animalisches Saponin, welches sich im Schlangengift findet. Ich gehe im Nachstehenden aber nur auf die pflanzlichen Saponine ein.

Darstellung: Gehlen[8]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß man aus dem Filtrate der alkoholischen Auskochung den Seifenstoff (in seinem Falle das Senegin), soweit er nicht beim Abkühlen spontan ausgefallen ist, durch Äther mit ausfällen kann. Der dann in Wasser lösliche Teil dieses Niederschlages ist der Seifenstoff. F. A. Flückiger[9]) zeigte später, daß es

---

1) Rosenthaler, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **15**, 178 [1905].

2) Gmelin, Handb. d. theoret. Chemie. 1. Aufl. **3**, 1325 [1819].

3) Bussy, Journ. de Pharmacie **19**, 1 [1833].

4) Christophsohn, vgl. Unters. über das Saponin der Wurzel von Gypsophila Struthium, der Wurzel von Saponaria off., der Quillajarinde und der reifen Samen von Agrostemma. Diss. Dorpat 1874.

5) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 233 [1887].

6) Kobert, ebenda S. 239.

7) Faust, Vortrag, gehalten auf dem internat. med. Kongreß zu Budapest 1909.

8) Gehlen, Berl. Jahrb. f. Pharmazie **10**, 112 [1804].

9) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **210**, 532 [1877].

auch einzelne Saponine gibt, welche abweichend von der gewöhnlichen Regel in Wasser unlöslich, in starkem kalten Alkohol aber gut löslich sind. Das Ausfällen der Saponine aus heiß filtrierten alkoholischen Drogendekokten durch längeres Abkühlen wird in der Literatur meist als die Schradersche Methode der Saponindarstellung bezeichnet; diese Bezeichnung ist aber zum mindesten ungenau, da Bucholz[1]) es ist, welcher zuerst bemerkte, daß die heißen alkoholischen Auszüge (der roten Seifenwurzel) beim Erkalten weiße Flocken abschieden. Allerdings deutete er diese Flocken als Schleim.

Eine zweite wichtige Darstellungsmethode der Saponine benutzt das Verhalten zu essigsaurem Blei; sie ist von Tromsdorf[2]) eingeführt, von Bussy[3]) verbessert und von mir[4]) als Trennungsmittel zweier gleichzeitig vorhandenen Saponine zuerst benutzt worden. Man fällt danach das Dekokt oder den heißen alkoholischen Auszug nach vorherigem Neutralisieren erst mit neutralem Bleiacetat, wovon das etwa vorhandene saure Saponin mit niedergeschlagen wird, und das Filtrat davon mit Bleiessig, wobei neutrale Saponine zu fallen pflegen. In sehr seltenen Fällen bedarf es noch einer dritten Fällung mittels ammoniakalischem Bleiessig, oder das Saponin ist überhaupt nicht durch Blei fällbar.

Eine dritte viel benutzte Methode der Darstellung der Saponine beruht auf der Fällbarkeit durch einen Überschuß von gesättigter Ätzbarytlösung. Diese Methode, welche von Rochleder und seinem Schüler v. Payr[5]) eingeführt worden ist, ist, wie namentlich Boorsma[6]) gezeigt hat, nicht für alle Saponine geeignet. Sie hat ferner, wie ich[7]) dartun konnte und wie mehrere meiner Schüler bestätigt haben, den Übelstand, die Wirksamkeit der Saponine wesentlich herabzusetzen, ja unter Umständen ganz aufzuheben. Daß dies nicht ohne chemische Umwandlung vor sich geht, ist selbstverständlich. Wie es scheint, wird durch die Barytlauge eine für die Wirkung notwendige Fettsäuregruppe aus dem Saponinmolekül herausgelöst. Sämtliche Analysen von Saponinen, welche nach der Barytmethode namentlich unter Anwendung von höherer Temperatur gewonnen worden sind, sind daher angreifbar und werden wiederholt werden müssen.

Magnesiumhydroxyd, welches von Greene[8]) in die Darstellung der Saponine eingeführt worden ist, bildet nicht etwa dem Baryt analog eine Magnesiumverbindung, sondern verbindet sich nur mit den meist anwesenden Gerbstoffen und Farbstoffen zu Verbindungen, welche in Alkohol unlöslich sind, während das Saponin nun mittels heißem Alkohol oder Methylalkohol[9]) leicht davon getrennt werden kann. Namentlich für Saponine, welche mittels der Bleimethode nicht fällbar sind, kommt diese Methode in Betracht. Eine Isolierung der Saponine durch Ausschütteln mittels Äther oder Chloroform ist unmöglich, da alle Glieder unserer Gruppe in diesen beiden Lösungsmitteln unlöslich sind. G. Dragendorffs[10]) Angabe, daß aus sauren wässerigen Lösungen Saponine mittels Chloroform ausgeschüttelt werden können, besteht also nicht zu Recht. Ebensowenig ist die Angabe von H. Köhler[11]) richtig, daß sie mittels Chloroform, Benzin oder Petroläther ausgeschüttelt werden können. Amylalkohol und Isobutylalkohol nehmen wenigstens einige Saponine in kleinen Mengen auf. Besser geeignet namentlich zum Nachweis kleiner Mengen von Saponin, z. B. in Schaumgetränken, ist das Verfahren von Brunner[12]), welches Phenol zum Ausschütteln benutzt.

Die Methode des Aussalzens aus wässeriger Lösung ist für einzelne Saponine recht brauchbar. Ich[13]) habe namentlich über das Aussalzen mittels Ammonsulfat Versuche angestellt und gefunden, daß namentlich die sauren Saponinsubstanzen damit bequem ausgefällt und von gewissen anderen Saponinen getrennt und unterschieden werden können. Über die Methode von v. Schulz, die adsorbierende Kraft von Bleisulfid zur Reingewinnung von Saponinen zu verwenden, wird weiter unten die Rede sein.

---

[1]) Bucholz, Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker, Jg. 1811, S. 33.
[2]) Tromsdorf, Tromsdorfs neues Journ. d. Pharmazie **24**, 95 [1832].
[3]) Bussy, Journ. de Pharmacie **19**, 1 [1833].
[4]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 241 [1887].
[5]) Rochleder u. v. Payr, Wiener Akad. Sitzungsber. Math.-Naturw. Klasse **45**, 7 [1862].
[6]) Boorsma, Bulletin de l'Instit. botan. de Baitenzorg **14**, 27 [1902].
[7]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 233 [1887].
[8]) Greene, Amer. Journ. of Pharmacy **50**, 250, 465 [1878].
[9]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. botan. de Baitenzorg **14**, 9 [1902]; **21**, 1 [1904].
[10]) Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften. 4. Aufl. Göttingen 1895. S. 152, 338.
[11]) Köhler, Die lokale Anästhesierung durch Saponin. Halle 1873. S. 105.
[12]) Brunner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **5**, 1197 [1902].
[13]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 20.

Zusammensetzung: Viele Saponine stehen sich untereinander nahe, indem sie der Elementaranalyse nach nur durch Multipla der Gruppe CH_2 voneinander verschieden sind, ja einige haben sogar dieselbe Formel und unterscheiden sich nur durch die Struktur. Unter solchen Umständen lag es nahe, allgemeine Formeln für die Zusammensetzung ganzer Reihen von Saponinen aufzustellen. Den ersten derartigen Versuch hat F. A. Flückiger[1]) gemacht. Seine Formel lautet $C_nH_{2n\;10}O_{18}$. Ich selbst habe auf Grund eines Analysenmaterials, welches ich durch N. Kruskal[2]) und W. v. Schulz[3]) habe beibringen lassen, diese Formel etwas modifiziert und ihr die Gestalt $C_nH_{2n-8}O_{10}$ gegeben. Ich habe von Anfang an hervorgehoben, daß die mit Hilfe dieser Formel ausgedrückten Analysen unter Umständen nur Annäherungswerte liefern. Vorläufig müssen wir aber bei nichtkrystallisierenden Stoffen oft zufrieden sein, wenigstens solche zu bekommen. Wie viele der bis jetzt bekannten Saponine zu meiner Formel passen, zeigt die nachstehende Auswahl.

n =	Formel	Name
15	$(C_{15}H_{22}O_{10})_3$	Entadasaponin B
16	$C_{16}H_{24}O_{10}$	Aesculussaponin
17	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Sapindussapotoxin
	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Illipesapotoxin
	$(C_{17}H_{26}O_{10})_4$	Quillajasapotoxin
	$(C_{17}H_{26}O_{10})_4$	Verbascumsaponin
18	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Saponalbin
	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Teesamensaponin von Weil
	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Senegin
	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Barringtoniasaponin
	$(C_{18}H_{28}O_{10})_{10} + H_2O$	Balanitessaponin
	$(C_{18}H_{28}O_{10})_4$	Saporubrin
19	$(C_{19}H_{30}O_{10})_4$	Agrostemmasapotoxin
	$(C_{19}H_{30}O_{10})_6$	Agrostemmasäure
	$(C_{19}H_{30}O_{10})_3$	Herniariasaponin
	$(C_{19}H_{30}O_{10})_3$	Quillajasäure
20	$(C_{20}H_{32}O_{10})_3$	Assamin
	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Acaciasaponin
	$(C_{20}H_{32}O_{10})_5 + 12\,H_2O$	Smilasaponin
	$(C_{20}H_{32}O_{10})_3$	Randiasaponin
21	$C_{21}H_{34}O_{10}$	Guajakrindensaponinsäure
	$C_{21}H_{34}O_{10}$	Achrassaponin
22	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Caincasäure
	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Argyräscin
	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Neutrales Guajakrindensaponin
	$(C_{22}H_{36}O_{10})_3$	Aegicerassaponin
	$(C_{22}H_{36}O_{10})_{12} + 24\,H_2O$	Sarsasaponin
23	$C_{23}H_{38}O_{10}$	Dioscoreasapotoxin
	$C_{23}H_{38}O_{10}$	Aphrodäscin
24	$C_{24}H_{40}O_{10}$	Methylaphrodäscin
	$C_{24}H_{40}O_{10}$	Panaxsaponin
	$C_{24}H_{40}O_{10} + 2\,H_2O$	Dioscin
26	$C_{26}H_{44}O_{10}$	Parillin
30	$C_{30}H_{52}O_{10}$	Randiasäure

Auf eine dritte allgemeine Formel werden wir weiter unten zu sprechen kommen.

Eigenschaften: Die Saponine reagieren meist neutral; nur eine kleine Gruppe reagiert sauer und kann als Untergruppe der Saponinsäuren zusammengefaßt werden. Die Anwesenheit einer COOH-Gruppe ist übrigens auch bei diesen meist höchst zweifelhaft, da nur eine ein-

[1]) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **210**, 532 [1877].
[2]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **6**, 29 [1891].
[3]) v. Schulz, ebenda **14**, 96 [1896].

zige von allen Saponinsäuren Carbonate unter Aufbrausen zersetzt, und auch diese einzige Angabe ist alt und bedarf der Bestätigung. Basische Saponine kann es, da unsere Stoffe stickstofffrei sind, nicht geben. Das Solanin ist jedoch ein Alkaloid, welches die Brücke zu den Saponinen bildet, ja welches geradezu als basisches Saponin angesprochen werden kann. Demgemäß stimmt es auch in seinen Wirkungen durchaus mit den Saponinen überein. Die meisten Saponine sind in Wasser bzw. die Saponinsäuren in alkalischem Wasser löslich. Nur sehr wenige Saponine, wie Digitonin und Parillin, sind in unreinem Zustande wasserlöslich, in reinem aber nicht. Sämtliche Saponine sind Zuckerpaarlinge und enthalten demgemäß alkoholische Hydroxyle, deren Zahl bei einigen hochmolekularen bis auf 18 steigen kann. Der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ entsprechen höchstens 6 alkoholische Hydroxyle. Auch nach gänzlicher Abspaltung der Zuckerkomponente konnte Jos. Zimmermann[1]) im Sapogenin noch zwei durch Kali neutralisierbare Hydroxylgruppen nachweisen. Dem Gehalte an gebundenen Zuckern ist es zuzuschreiben, daß es links- und rechtsdrehende Saponine gibt. Zuckerreaktion mit Fehlingscher Lösung geben die Saponine direkt nicht, sondern erst nach hydrolytischer Spaltung. Auch ein süßer Geschmack ist meist nicht vorhanden; die meisten schmecken, wofern sie nicht in Wasser unlöslich sind, im Gegenteil nachhaltig kratzend und scharf, einige auch bitterlich und nur das Dulcamarin bittersüß. Oft tritt die Geschmacksempfindung erst nach einiger Zeit auf. Mit dem okkludierten Zucker hängt vielleicht zusammen, daß fast sämtliche Saponine Goldchloridlösung, ammoniakalische Silbernitratlösung sowie eisenchloridhaltige Ferricyankaliumlösung wenn nicht kalt, so doch beim Erwärmen reduzieren. Auch Kaliumpermanganatlösung wird von ihnen unter Reduktion entfärbt. Nach längerem Kochen vieler Saponine mit Quecksilbersublimatlösung tritt beim Erkalten nach Halberkann[2]) Ausscheidung von durch Reduktion gebildetem Kalomel ein. Erhitzen mit Neßlers Reagens färbt nach Vamvakas[3]) selbst farblose Saponinlösungen erst gelb, dann grau und trübt sie alsdann. Falls reichlich Saponin anwesend ist, kann ein grauer Niederschlag entstehen und die Flüssigkeit darüber nach Halberkann[2]) gelatinieren.

Mit Millons Reagens geben zwar die aus Quillajarinde hergestellten käuflichen Saponine beim Kochen meist eine von mir gefundene intensive Rotfärbung; P. Hoffmann[4]) konnte jedoch zeigen, daß diese Reaktion auf einer in Äther löslichen Verunreinigung beruht.

Mit konz. Schwefelsäure und verschiedenen schwefelsäurehaltigen Reagenzien färben sich die Saponine unter Wasseranziehung langsam rot bis violett. Bei einigen tritt gleichzeitig Fluorescenz auf. Von Fällungsreagenzien sind außer den oben unter Darstellung besprochenen nur noch wenige zu nennen. Viele Saponine bilden mit alkalischer Kupferlösung nach Halberkann[5]) eine grüne Verbindung, die aus konz. Saponinlösungen gallertig ausfällt. Gerbsäure wirkt nur auf sehr wenige Saponine fällend.

Nicht alle Saponine konnten bis jetzt völlig farblos und aschefrei dargestellt werden. Viele sind sehr hygroskopisch. Während nur wenige krystallinisch sind, halten doch viele beim Trocknen Krystallwasser zurück. Beim trocknen Erhitzen schmelzen nur einzelne; die anderen bräunen sich unter Blasenbildung und liefern bei weiterem Erhitzen eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Einige wenige geben im Stadium des Braunwerdens einen eigenartigen Geruch von sich. Der Staub aller reizt die Schleimhäute des Auges, der Nase, des Mundes und Rachens. Die Dialysierfähigkeit ist bei allen recht gering. Beim Ausgefälltwerden durch Reagenzien reißen sie zufällig vorhandene oder, wie ich[6]) fand, auch künstlich zugesetzte Farbstoffe begierig an sich, wodurch ihre Reindarstellung oft erschwert wird. Wässerige nicht saure Lösungen aller Saponine schäumen beim Schütteln wie Seifen und können deshalb als Waschmittel benutzt werden. Auch der Zusatz zu Schaumgetränken hängt damit zusammen. Er ist übrigens verboten. Konzentriertere Lösungen können wie Gummilösungen zum Kleben und Kitten, sowie zur Herstellung von Emulsionen und Schüttelmixturen für technische Zwecke verwendet werden. Andererseits hängt damit das schlechte Absetzen z. B. von Bleisulfid in Saponinlösungen zusammen. Wie manche andere kolloide Substanzen (z. B. Enzyme) werden einzelne Saponine von feinpulverigen Niederschlägen wie Bleisulfid energisch adsorbiert und können

---

[1]) Zimmermann, Über die Spaltung des Gypsophilasaponins. Diss. Straßburg 1909. S. 40.
[2]) Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19** [1909]; erweiterter Sep.-Abdr. S. 15.
[3]) Vamvakas, Ann. chim. anal. appl. **1906**, 161.
[4]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch chem. Gesellschaft **36**, 2734 [1903].
[5]) Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19** [1909]; erweiterter Sep.-Abdr. S. 16.
[6]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904. S. 31.

ihnen nur durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Diese Erfahrung haben z. B. Christophsohn[1]), Atlaß[2]), v. Schulz[3]) und Rosenthaler[4]) gemacht. v. Schulz benutzt gerade diese Eigenschaft des Schwefelbleis zur Reindarstellung des Sarsasaponins. Einzelne in Wasser lösliche Saponine wirken auf in Wasser unlösliche Saponine (z. B. auf Parillin) und andere unlösliche Stoffe (z. B. auf Digitoxin) lösend ein. Die Trennung solcher Substanzgemische kann dadurch sehr erheblich erschwert werden.

Spaltungsprodukte: Alle Saponine lassen sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, und zwar meist unter Wasseraufnahme zerlegen. Stets ist das eine Spaltungsprodukt in kaltem Wasser wenig oder gar nicht löslich. Das andere Spaltungsprodukt ist ein Zucker oder ein Zuckergemisch. Dieses kann enthalten Glucose, Galaktose, Pentose (Arabinose) und Methylpentose. Falls die Spaltung ohne Druck und ohne Anwesenheit von Alkohol vor sich gegangen ist, ist das ungelöst ausfallende Spaltungsprodukt häufig ein sekundäres Glykosid, welches bei energischer Spaltung im zugeschmolzenen Rohre mit alkoholischer Mineralsäure bei 120—130° nochmals Zucker in Lösung gehen läßt und dabei in ein Endsapogenin, von denen O. Hesse[5]) das von der Formel $C_{14}H_{22}O_2$ als Sapogenol bezeichnet, übergeht. In Analogie dazu wird das intermediäre Glykosid auch als Anfangssapogenin bezeichnet. Bei der Erhitzung der Saponine mit Kalilauge, Natronlauge oder Barytlauge werden Fettsäurekomplexe abgespalten, mit deren Verlust die Wirkung der Saponine wesentlich vermindert wird. Es scheint, daß die Abscheidung von Fettsäurekomplexen auch durch Kochen mit Säuren wenigstens bei einigen Saponinen herbeigeführt werden kann.

Derivate: Hier sind zunächst salzartige Verbindungen nicht nur der sauren, sondern auch der neutralen Saponine mit unorganischen Stoffen, und zwar zunächst mit Barium, zu nennen. Nur sehr wenigen Saponinen scheint diese Fähigkeit nicht zuzukommen. Die Barytsaponine sind in gesättigtem Barytwasser unlöslich, während sie in Wasser besonders beim Erwärmen löslich sind. Kohlensäure zerlegt die Barytsaponine nur unvollkommen. Ed. Stütz[6]) faßt sie nicht als eigentliche Salze auf, sondern glaubt, daß ohne Ersatz von Wasserstoff Bariumhydroxyd angelagert wird. Eine Kalksaponinverbindung scheint in manchen Saponindrogen präformiert zu sein; jedenfalls enthält die Asche der nach der Alkoholmethode gewonnenen Saponine meist Kalk. Die in Wasser unlöslichen Saponinsäuren bilden wasserlösliche Verbindungen mit den Alkalien. Mit Blei bilden fast alle durch Baryt fällbaren Saponine ebenfalls Verbindungen, und zwar die sauren schon bei Zusatz von Bleiacetat, die neutralen erst bei Zusatz von basischem Bleiacetat. Kupfersaponine existieren ebenfalls, da viele Saponine in konzentrierter wässeriger Lösung mit Kupfersalzen[7]) bei Abwesenheit von Säuren gallertige Niederschläge geben, die in der Hitze zum Teil löslich sind und aus denen nach Einleiten von Schwefelwasserstoff die Saponine unverändert wieder gewonnen werden können. Auch eine gallertige Quecksilberverbindung scheint zu existieren. H. Köhler[8]) will auch mit Zinkacetat Niederschläge erhalten haben, die selbst beim Kochen sich nicht auflösten und die für die Existenz von wasserunlöslichen Zinksaponinen sprechen.

Von vielfach dargestellten organischen Verbindungen der Saponine sind die Acetylester und Benzoylester zu nennen, welche den Beweis von der Anwesenheit alkoholischer Hydroxyle in den Saponinen liefern. Sie bieten eine willkommene Handhabe, um die Molekülgröße und Formel der Saponine festzustellen. Der erste, welcher Saponinacetylester dargestellt hat, ist Stütz[9]). Er hat auch eine Butyrylverbindung[10]) seines Saponins dargestellt. Die Darstellung der Benzoylverbindungen der Saponine ist von W. v. Schulz[11]) eingeführt worden. Ganz vereinzelt sind auch Methylsaponine[12]) dargestellt worden. Daß Cholesteride der Saponine existieren, hat Ransom[13]) gefunden; das erste chemisch rein

---

[1]) Christophsohn, Vgl. Unters. über das Saponin usw. Diss. Dorpat 1874. S. 20.
[2]) Atlaß, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **1**, 63 [1888].
[3]) v. Schulz, ebenda **14**, 19 [1896].
[4]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **245**, 259 [1907].
[5]) Hesse, Liebigs Annalen **261**, 373 [1891].
[6]) Stütz, Liebigs Annalen **218**, 244 [1883].
[7]) Vgl. Halberkann, das Zitat auf der vorigen Seite.
[8]) Köhler, Die lokale Anästhesierung durch Saponin. Halle 1873. S. 105.
[9]) Stütz, Liebigs Annalen **218**, 246 [1883].
[10]) Stütz, ebenda **218**, 253 [1883].
[11]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **14**, 34 [1896].
[12]) Wentrup, Beiträge z. Kenntnis der Saponine. Diss. Straßburg 1908. S. 36.
[13]) Ransom, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, 194.

dargestellte und analysierte Saponincholesterid verdanken wir A. Windaus[1]). Ich[2]) habe wahrscheinlich gemacht, daß auch Lecithide der Saponine sich bilden können.

Da die Cholesterinverbindung des Digitonins eine sehr gut charakterisierte ist, kann man das daraus abgespaltene krystallinische Digitonin als die am genausten bekannte Saponinsubstanz ansprechen und daraus eine allgemeine Formel entwickeln, zu der sich vermutlich im Laufe der Zeit viele Glieder finden werden. Die Formel lautet $C_nH_{2n-16}O_{28}$. In diese Reihe können vielleicht folgende Substanzen gesetzt werden.

$C_{51}H_{86}O_{28}$ Digitoninum solubile amorphum von Schmiedeberg.
$C_{52}H_{88}O_{28}$ Entadasaponin.
$C_{55}H_{94}O_{28}$ Digitoninum insolubile cristallisatum nach Windaus.
$C_{56}H_{96}O_{28}$ Chamälirin.
$C_{58}H_{100}O_{28}$ Mimusopssaponin.
$C_{66}H_{116}O_{28}$ Cereinsäure.
$C_{67}H_{118}O_{28}$ Yuccasaponin.

Abbauprodukte der Sapogenine sind zwar vielfach untersucht worden, jedoch ohne dabei Aufschlüsse von allgemeiner Bedeutung zu bekommen. So erhielt v. Schulz[3]) aus Parillin und Sarsasaponin Oxalsäure, Benzoesäure und eine der Pikrinsäure ähnliche Substanz.

K. Sänger[4]) will aus Kornradensapotoxin ebenfalls Pikrinsäure erhalten haben, vermochte sie aber ebenfalls nicht zu identifizieren. P. Hoffmann[5]) erhielt beim Behandeln der Quillajasäure mit Salpetersäure neben Oxalsäure Nitrokörper unbekannter Konstitution, aber keine Pikrinsäure. Durch Einwirkung heißer konz. Kalilauge erhielt Sänger aus Kornradensapotoxin Brenzcatechin neben Essigsäure und Propionsäure. De Luca[6]) erhielt durch Kalischmelze aus Cyclamin unter Wasserstoffentwicklung eine eigentümliche, in Wasser schwer lösliche Säure unbekannter Art. Rochleders[7]) Sapogenin lieferte diesem Forscher bei der Kalischmelze viel Essigsäure neben wenig Buttersäure und einen mit Sapogenin isomeren Körper vom Schmelzpunkte 128° C. Mutschler[8]) erhielt bei gleicher Behandlung des Cyclamins neben Ameisensäure Buttersäure. Brandl[9]) konnte beim Zusammenschmelzen von Agrostemmasapogenin mit Kaliumhydroxyd bei 160—175° eine in allen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche, in Sodalösung aber leicht lösliche Säure von der Formel $C_{30}H_{46}O_4$ isolieren, deren Schmelzpunkt über 290° lag. Das Digitogenin, das Spaltungsprodukt des Digitonins, enthält nach Kiliani[10]) keine Carboxylgruppe, da es beim Erhitzen mit konz. wässeriger Barytlösung im Rohr auf 140° kein gegen Kohlensäure beständiges Bariumsalz lieferte. Das letzte Abbauprodukt, welches Kiliani aus dem Digitogenin darstellen konnte, ist die β-Anhydrodigitsäure, die vielleicht eine hydroxylierte Dihydrocuminsäure ist; doch sind die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen.

Verhalten im Organismus; Wirkung: Das Verhalten der Saponine im Organismus ist je nach dem Applikationsort ein ganz verschiedenes. Fische und viele Wirbellose werden beim Einsetzen in Wasser, welches sehr geringe Saponinmengen enthält, betäubt und sterben bald danach ab. Bei innerlicher Darreichung werden die Saponine im Darmkanal zum Teil tiefgreifend zerlegt und dadurch entgiftet. So konnte Brandl[9]) nachweisen, daß aus Agrostemmasapotoxin im Darm dieselbe ungiftige Säure entsteht, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat gebildet wird. Einige Saponine werden zum Teil in noch wirksamer Form resorbiert und wirken auf die Harnsekretion anregend. Einige wirken lokal auf die Schleimhäute des Rachens und Schlundes sekretionsvermehrend. Einige erregen im Darm Peristaltik. Noch andere wirken im Darm wurmtreibend. Bei subcutaner Einspritzung erregen fast alle heftige Schmerzen und

---

1) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 238 [1909].
2) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 51.
3) v. Schulz, l. c. S. 44.
4) Sänger, Beiträge z. chem. Charakteristik d. Kornrade. Diss. München 1904.
5) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2726 [1903].
6) de Luca, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **44**, 723 [1857].
7) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **10**, 632 [1867].
8) Mutschler, Liebigs Annalen **185**, 214 [1877].
9) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 245 [1908].
10) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1555 [1890]; **24**, 339, 395 [1891]; **32**, 339, 2201 [1899]; **34**, 3562 [1902]; Archiv d. Pharmazie **230**, 261 [1892]; **231**, 448 [1893]; **232**, 334 [1894].

verursachen ödematöse Quellung des Bindegewebes und sterile Eiterung, bei größeren Dosen auch lokale Nekrose. Bei intravenöser Einspritzung machen einige schon bei nicht letalen Dosen Hämoglobinurie, andere selbst bei letalen Dosen keine Hämoglobinurie; aber sie werden in den Zellen des Zentralnervensystems verankert und machen diese funktionsunfähig. Isolierte Muskeln, Nerven, Herzzellen, Flimmerzellen, Epithelzellen und Drüsenzellen werden beim Einlegen in Saponinlösungen abgetötet. Wahrscheinlich ist die Grundwirkung in allen Fällen ein und dieselbe, nämlich eine Verbindung der Saponine mit den Cholesterinen[1]), vielleicht auch mit den Lecithinen[2]) der Zellen. Diese Wirkung läßt sich am schönsten an roten Blutkörperchen von mit physiologischer Kochsalzlösung hundertfach verdünntem defibrinierten Blute zeigen. Die Außenschicht der Blutkörperchen verliert durch die Saponine die Fähigkeit, den Blutfarbstoff am Austritt zu hindern, und es erfolgt nun ohne Zerfall des Stromas Austritt von Hämoglobin. Wir werden dies im nachstehenden als hämolysierende Wirkung der Saponine bezeichnen. Da unverdünntes Blutserum relativ reich an Cholesterin ist, so schwächt es die Wirkung der Saponine ab, ja hebt sie bei einigen Saponinen gänzlich auf. Solche schon durch die Cholesterinmengen des normalen Blutserums entgifteten Saponine könnten für die Praxis des täglichen Lebens, wenigstens was die Verwendung minimaler Mengen zu Genußmitteln anlangt, als ungiftig bezeichnet und für den öffentlichen Verkehr zugelassen werden, wenn die Unterscheidung derselben von giftigen Saponinen leicht ausführbar wäre. Es steht zu hoffen, daß diese Aufgabe demnächst gelöst werden wird. An der Entgiftung der Saponine im Blutserum nehmen nur die Cholesterine Anteil. Die Lecithine verbinden sich zwar, wie wir sahen, ebenfalls mit den Saponinen; diesen Lecithiden kommt aber dieselbe Giftigkeit zu wie den freien Saponinen. Extra corpus kann man auch die giftigsten Saponine durch Umwandlung in ihre Cholesteride entgiften. Ebenso pflegen die aus der Acetylverbindung regenerierten Saponine, wie ich[3]) seinerzeit fand, nicht mehr giftig zu wirken, wohl weil das zur Regenerierung notwendige Erhitzen in stark alkalischer Lösung sie chemisch verändert. Das gleiche gilt von den aus der Barytverbindung freigemachten Saponinen, wofern die Baryteinwirkung eine länger dauernde war und bei höherer Temperatur stattfand. Auch die Bromsaponine sind ungiftig.

Einige Substanzen der pharmakologischen Gruppe des Digitalins besitzen wie die Saponine hämolysierende Eigenschaften. Sie weichen jedoch im übrigen so stark von den Saponinen ab, daß sie mit ihnen nicht zu einer Gruppe vereinigt werden können. Das Bindeglied zwischen beiden Gruppen ist das Helleborein[4]).

Anwendung: Die Saponine dienen seit den Urzeiten als Fischfangmittel, Waschmittel und als Arzneimittel für den Magendarmtraktus (Wurmmittel, Abführmittel, Brechmittel), Respirationstraktus (Anregungsmittel der Sekretion in Mund, Nase, Rachen, Kehlkopf, Bronchien) und für den Harnapparat. Andere arzneiliche Anwendungen sind jetzt bei uns nicht mehr üblich. Endlich werden die Saponine zur Herstellung von Schaumgetränken und Lebertranemulsionen trotz aller Verbote dennoch recht häufig benutzt.

Die im Nachstehenden gewählte Reihenfolge der Saponine ist eine solche, daß die chemisch am genauesten untersuchten vorangestellt wurden und jedem dieser die in dieselbe Pflanzenklasse gehörigen andern Saponine kurz angereiht worden sind. Für den in dieser Reihenfolge Lesenden bedingt jeder vorhergehende Abschnitt ein besseres Verständnis für die folgenden.

Digitonin (Digitoninum insolubile cristallisatum).

$C_{55}H_{94}O_{28}$ oder $C_{55}H_{90}O_{26} + 2 H_2O$.

Benennung: O. Schmiedeberg[5]) schied es in großer Menge aus einem deutschen Handelsdigitalin ab, das aus den Samen von *Digitalis purpurea* L. gewonnen worden war, und das daneben auch noch echtes Digitalin, Digitoxin und Digitalein enthielt. Er bildete das Wort „Digitonin“ in Analogie zu „Saponin“. H. Kiliani[6]), der die Untersuchung fortsetzte und zu einem gewissen Abschluß brachte, behielt den Namen bei. Warum der Zusatz insolubile cristallisatum wünschenswert ist, wird weiter unten erörtert werden.

---

[1]) Ransom, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, 194.
[2]) Kobert, Beiträge z. Kenntn. d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904. S. 48.
[3]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 240, 248 [1887].
[4]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904. S. 29, 32, 45.
[5]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 18 [1875].
[6]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 341 [1891]; **32**, 341 [1899]; **34**, 3561 [1902].

Vorkommen: In den Samen, Blättern und sonstigen Teilen von *Digitalis purpurea* L. (Scrophulariaceae), in den Blättern von *Digitalis ambigua* Murr. s. *Digitalis grandiflora* All. s. *Digitalis ochroleuca* Jacq.[1]) sowie in sämtlichen anderen Fingerhutarten. Von Handelspräparaten enthält außer dem deutschen Digitalin das Digitin von Nativelle sehr reichlich Digitonin.

Darstellung: Man löst nach Kiliani[2]) deutsches Digitalin in erwärmtem 85 proz. Alkohol und läßt langsam erkalten, wobei das Digitonin in Wärzchen ausfällt. Zur weiteren Reinigung löst man es nochmals in möglichst wenig kochendem 85 proz. Alkohol und hält die Lösung 6 Stunden bei 40—45°, nachdem man einige Krystalle von reinem Digitonin eingetragen hat. Während dieser Zeit schießt es in feinen Nadeln reichlich an, die der obigen Formel entsprechen Wieviel Digitonin Blätter und Samen des Fingerhuts enthalten, ist nicht bekannt.

Zusammensetzung: Durch die genauen Analysen Kilianis sind die Untersuchungen Schmiedebergs wesentlich ergänzt worden. Schmiedeberg fand für sein amorphes Präparat im Durchschnitt 53,21% C und 7,60% H. Kiliani[3]) fand für das krystallinische bei 100° getrocknete Digitonin 54,42% C und 7,56% H. Für die Formel $C_{27}H_{44}O_{13} + H_2O$ berechnet sich 54,50% C und 7,80% H und das Mol.-Gewicht 594. Da Kiliani[4]) später mit Hilfe der Gefrierpunktsbestimmung unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel als Mol.-Gewicht 1169 fand, ist vorstehende Formel zu verdoppeln und lautet nach Kiliani $C_{54}H_{92}O_{28}$ oder $C_{55}H_{94}O_{28}$. Die quantitative Bestimmung der Spaltstücke stimmt zu beiden sehr gut. Vor kurzem hat Windaus[5]) durch Analyse des Cholesterids die Formel $C_{55}H_{94}O_{28}$ endgültig festgestellt. Leitet man aus dieser doch sehr sicher stehenden Formel die allgemeine Formel ab, so ergibt sich $C_nH_{2n-16}O_{28}$. Es ist nicht unmöglich, daß Schmiedeberg in seinem nach Kiliani unreinen Digitonin reichliche Mengen eines niederen Isomeren in der Hand gehabt hat. Jedenfalls passen Schmiedebergs Durchschnittswerte sehr gut zu der Formel $C_{51}H_{86}O_{28}$, welche 53,37% C und 7,56% H verlangt. Danach dürfte die im wasserlöslichen amorphen Digitonin (Digitoninum solubile amorphum) steckende Verunreinigung des wasserunlöslichen krystallisierten Digitonins als ein um 4 Methyle ärmeres Glied derselben Reihe angesprochen werden können.

Eigenschaften: Die Krystalle des Digitonins von Kiliani geben ihr Krystallwasser bei 110° ab, bleiben bis 220° weiß, beginnen dann zu sintern bei 225° und erweichen bis zu 235° unter Gelbfärbung. Das amorphe Digitonin ist nach Schmiedeberg in Wasser leicht löslich, das reine krystallisierte nach Kiliani dagegen sehr schwer, noch nicht einmal bei 1 : 600. Aus einer gesättigten Lösung in kochendem Wasser scheidet sich letzteres Glykosid beim Erkalten allerdings nicht als Niederschlag ab, wohl aber tritt Opalescenz ein. Merkwürdigerweise schwindet diese Opalescenz bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Essigsäure oder Salzsäure. Bei Zusatz von Digitalin wird kristallisiertes Digitonin in Wasser auffallenderweise leichter löslich, obwohl Digitalin ebenfalls für sich in Wasser kaum löslich ist. Das sogenannte Digitalein des Handels enthält stets reichliche Mengen von Digitonin. Wässerige Digitoninlösungen schäumen beim Schütteln. Houdas[6]) fand, daß konz. Digitoninlösungen, bei vorsichtigem Zusatz von Amylalkohol zu einem Krystallbrei erstarren, indem das Digitonin mit dem Amylalkohol ein Additionsprodukt bildet. Kiliani[7]) bestätigte das Entstehen von Krystallen, wollte aber die allgemeine Behauptung von Houdas, daß Alkohole sich mit den Saponinen verbinden, nicht zugeben, während Windaus[8]) die Richtigkeit dieser Angabe bestätigt hat. Wir kommen unten darauf zurück. — In 50 proz. Alkohol löst sich das reine Digitonin Kilianis nur 1 : 50, in abs. Alkohol löst es sich leicht, in Benzol, Chloroform und in Äther gar nicht, wohl aber in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol. Die Lösungen in Essigsäure sind linksdrehend $[\alpha]_D = -50°$. Mit nicht allzu konz. Schwefelsäure gibt Digitonin beim Erhitzen eine Rotfärbung, mit konz. auch ohne Erhitzen. Bromwasser, tropfenweis zugesetzt, verstärkt diese. Konz. Salzsäure löst in der Kälte farblos; beim Erhitzen wird die Lösung unter Spaltung erst gelb, dann rot und zuletzt bekommt sie einen Stich ins Blaurote, ja ins Blaue.

---

[1]) Paschkis, Wiener med. Jahrbücher **44**, 195 [1888].
[2]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, I, 1555 [1890]; **24**, I, 339, II, 3951 [1891]; Archiv d. Pharmazie **231**, 448 [1893].
[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 340 [1891].
[4]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 341 [1899].
[5]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 240 [1909].
[6]) Houdas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **113**, 648 [1891].
[7]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, II, 3952 [1891].
[8]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 243 [1909].

Diese Farbennuance ist besonders am Schaume nachweisbar. Wasserzusatz färbt das Gemisch vorübergehend hellblaurot.

Auf Fehlingsche Lösung wirkt das ungespaltene Digitonin nicht ein.

Spaltungsprodukte: Schon Schmiedeberg erkannte die Glykosidnatur des Digitonins, da er bei Hydrolyse mittels heißer verdünnter Mineralsäuren Zucker erhielt. Kiliani[1]) hat den Spaltungsprozeß genauer untersucht, indem er mit alkoholischer Salzsäure energisch erhitzte und dadurch eine vollständige Spaltung erzielte. Den Prozeß läßt er nach folgender Formel verlaufen:

$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{54}H_{92}O_{28}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{30}H_{48}O_6} + \underset{\text{Glucose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Die Spaltungsprodukte entsprechen dieser Formel nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ. Spaltet man vorsichtig, so erhält man ein intermediäres Spaltungsprodukt, und zwar ein sekundäres Glykosid, von Schmiedeberg[2]) als **Digitonein** bezeichnet, von dem leider eine Analyse bisher nicht vorliegt. Es gibt mit konz. Schwefelsäure grüne Fluorescenz, mit verdünnter (1:2—3) Kirschrotfärbung. Mit starker Salzsäure gekocht färbt es sich violett. Daneben erhielt Schmiedeberg[3]) bei vorsichtiger Spaltung noch eine in Äther lösliche Substanz, deren Zusammensetzung ebenfalls noch unbekannt ist, von ihm **Digitoresin** genannt, während das Digitonein in Äther unlöslich ist. Auch das Digitoresin ist glykosidischer Natur. Löst man Digitoresin in nicht ganz konz. Schwefelsäure und setzt Bromkalium zu, so entsteht eine fleischrote Färbung.

Das **Digitogenin** ist von Schmiedeberg[4]) entdeckt und zuerst in langen sternförmigen Krystallen gewonnen worden. Es läßt sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren. So gereinigt bildet es farblose Nadeln oder vierseitige Säulen. Es löst sich nach Schmiedeberg sehr leicht in Chloroform, schwerer in Äther und kaltem abs. Alkohol, leicht aber in kochendem. In Wasser ist es völlig unlöslich. Aus kochendem rektifizierten Benzol schießt es beim Abkühlen in radienförmig gruppierten Nadeln an. Sie zeigen nach Kiliani keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichen allmählich bei etwa 250°. Kali- und Natronlauge löst sie nicht, ebensowenig konz. Salzsäure. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos; beim Kochen wird diese Lösung erst braunrot, und zuletzt erhält sie grüne Fluorescenz. Bei der Elementaranalyse erhielt Kiliani[5]) 71,42% C und 9,59% H, woraus er die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ ableitet, die 71,43% C und 9,52% H erfordert und deren Mol.-Gewicht 252 beträgt. Die Bestimmung desselben unter Anwendung von Naphthalin als Lösungsmittel durch Messung der Siedepunktserhöhung sowie durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung der in Eisessig gelösten Substanz ergab Kiliani[6]) 515. Mithin lautet die Formel $C_{30}H_{48}O_6$. Die gleichzeitige Bildung von **Galaktose** und **Dextrose** neben Digitogenin bei der Digitoninspaltung wurde durch Oxydation des Zuckergemisches nachgewiesen, wobei neben Schleimsäure eine Zuckersäure erhalten wurde, deren saures Kaliumsalz in Übereinstimmung mit E. Fischer[7]) nach dem Erwärmen mit Salzsäure die entsprechende Rechtsdrehung zeigte.

Durch eine Art von Gärung konnte Schmiedeberg[8]) die Spaltung des Digitonins ohne Hitze und ohne Säure ausführen, wenn er es monatelang mit weinsaurem Ammon und phosphorsaurem Natrium gemischt und mit einem wässerigen Digitalisblätterauszug versetzt stehen ließ. Er bekam dabei statt des Digitogenins eine andere krystallinische Substanz, das **Paradigitogenin.** Es hat andere Krystallform als das Digitogenin und färbt sich mit konz. Schwefelsäure schon in der Kälte sofort rotbraun. Schmiedeberg hält es für nicht unwahrscheinlich, daß es aus dem Digitoresin stammt. Eine Umwandlung in Digitogenin gelang nicht. Das Paradigitogenin bildet einen Bestandteil des käuflichen krystallisierten Digitalins

---

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, I, 1555 [1890]; **24**, I, 339 [1891]; Archiv d. Pharmazie **230**, 261 [1892]. — Kiliani u. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, II, 2201 [1899]. — Edinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, I, 339 [1899]. — Kiliani u. B. Merck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, III, 3562 [1902].

[2]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3**, 23 [1875].

[3]) Schmiedeberg, l. c. S. 22.

[4]) Schmiedeberg, l. c. S. 24.

[5]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 341 [1891].

[6]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 341 [1899].

[7]) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2623 [1890].

[8]) Schmiedeberg, l. c. S. 25.

von Nativelle; es ist ferner identisch mit der Digitalose von Homolle und Quevenne.

Derivate: Das Digitogenin bildet viele von Kiliani[1]) studierte Derivate. Essigsäureanhydrid liefert ein **Diacetyldigitogenin** $C_{30}H_{46}O_6(C_2H_3O)_2$, welches gut krystallisiert (in Nadeln) und bei 178° schmilzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht **Digitogensäure** $C_{28}H_{44}O_8$, welche durch einen sehr bitteren Geschmack charakterisiert ist. Noch besser wird sie mit Hilfe eines Gemisches von Chromsäure und äquivalenter Schwefelsäure dargestellt[2]). Sie ist gut krystallinisch, zweibasisch und liefert ein gut krystallisierbares Magnesiumsalz $C_{28}H_{42}O_8Mg$ und Cadmiumsalz $C_{28}H_{42}O_8Cd$. Beim Erhitzen erweicht sie bei 146° und wird bei 150° blasig. Digitogensäure ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Chloroform und heißem Eisessig. Mit konz. Salpetersäure gibt sie **zwei N-haltige Säuren,** welche gut krystallisierende Metallsalze bilden, so die erste ein **Ba-Salz** von der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_8Ba + 8\,H_2O$ und die zweite ein **Zinksalz** von der Formel $C_{44}H_{60}NO_{15}Zn_2$. Falls hier kein Kondensationsvorgang vorliegt, möchte man das Molekulargewicht des Digitogenins und seiner Derivate noch höher vermuten, als die obige Formel angibt. Aber die exakten Bestimmungen des Molekulargewichts des Digitogenins und seiner Derivate, welche Kiliani[3]) ausgeführt hat, zeigen das Irrige einer solchen Vermutung. Mit Hydroxylamin gibt die Digitogensäure nach Kiliani und Bazlen[4]) ein **Oxim,** dem Kiliani und B. Merk[5]) jetzt die Formel $C_{28}H_{42}O_6N_2$ zuschreiben. Beim Erhitzen auf 160° zersetzt sich nach Kiliani und Windaus[6]) die Digitogensäure in **Digitosäure** und eine isomere Säure **β-Digitogensäure,** die bei 105° schmilzt. Beim Behandeln der Digitogensäure mit Kaliumpermanganat und Kalilauge entsteht als hauptsächlichstes Oxydationsprodukt **Oxydigitogensäure** $C_{28}H_{42}O_9$ und bei der Reduktion mit Natriumamalgam **Desoxydigitogensäure** $C_{28}H_{46}O_7$. Beide krystallisieren gut. Die Oxydigitogensäure ist dreibasisch und schwerlöslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Sie gibt ein krystallinisches Magnesiumsalz. Ein zweites Oxydationsprodukt, die **Digitsäure** $C_{20}H_{32}O_8$, bildet warzen- und büschelförmig gruppierte Nadeln, welche bei 192° schmelzen. Aus der alkalischen Lösung, welche bei der Oxydation der Digitogensäure mit Kaliumpermanganat und Kalihydrat erhalten wird, fällt Salzsäure zunächst die schwächere Oxydigitogensäure und dann die Digitsäure. Letztere ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich und hat einen Schmelzpunkt von 192°. Wird sie mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig behandelt, so findet unter Wasserabspaltung eine Bildung von **α-Anhydrodigitsäure** mit einem Schmelzpunkte von 245° statt. Behandelt man diese weiter mit Essigsäureanhydrid und Salzsäure, so entsteht unter Wasseraustritt ein **Acetylderivat der isomeren β-Anhydrodigitsäure.** Diese Säure krystallisiert in langen seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 262—263°. Die Mutterlauge, aus welcher die Digitsäure auskrystallisiert war, gibt bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat die **vierbasische Säure** $C_{18}H_{28}O_8$. Bei etwas modifizierter Oxydation der Mutterlauge entsteht wieder eine neue Säure, die **Digsäure** $C_{16}H_{24}O_6$, welche amorph ist, aber ein gutkrystallisierendes **Kalksalz** $C_{16}H_{22}O_6Ca + 6\,H_2O$ bildet. Die Digsäure ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und erweicht bei 130°. Beim Erhitzen der Digitogensäure sowie beim Behandeln mit alkoholischem Kalihydrat bildet sich aus Digitogensäure die **Digitosäure** $C_{26}H_{42}O_7$. Sie krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln, welche bei 210° schmelzen. Sie ist zweibasisch und liefert ein krystallisierbares Magnesiumsalz. Bei der Oxydation der Digitosäure mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung entsteht **Digitsäure**[7]) in reichlicher Menge. Neben der Digitosäure entsteht bei der Oxydation der Digitogensäure auch **Hydrodigitosäure** $C_{26}H_{44}O_6$ [8]), welche bei 240° schmilzt. Welcher Kern in allen diesen Derivaten des Digitogenins steckt, ist, wie schon oben erwähnt wurde, noch nicht sichergestellt.

---

[1]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, I, 342 [1891].

[2]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, III, 3564 [1902].

[3]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 341 [1899].

[4]) Kiliani u. Bazlen, Archiv d. Pharmazie **232**, 334 [1894].

[5]) Kiliani u. B. Merk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, III, 3569 [1902].

[6]) Kiliani u. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, II, 2201 [1899].

[7]) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, I, 345 [1891]. — Kiliani u. Bazlen, Archiv d. Pharmazie **232**, 334 [1894].

[8]) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **231**, 448 [1893]. — Kiliani u. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, II, 2201 [1899].

Das Digitonin bildet biologisch interessante Verbindungen mit den Substanzen der Cholesteringruppe. Wir verdanken deren Kenntnis A. Windaus[1]). Das **Digitonincholesterid** bildet sich nach der Formel

$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{55}H_{94}O_{28}} + \underset{\text{Cholesterin}}{C_{27}H_{45}OH} = \underset{\text{Digitonincholesterid}}{C_{82}H_{140}O_{29}}.$$

Es stellt wohlausgebildete Rosetten von Nadeln dar, die in Pyridin leicht löslich sind. In kaltem Wasser, in Aceton, Äther, Essigäther, Benzol ist die Verbindung unlöslich. Einen bestimmten Schmelzpunkt hat sie nicht. Beim Erhitzen über 240° zersetzt sie sich allmählich. In Äther findet keine Zerlegung der Verbindung statt, auch nicht, wenn die Einwirkung lange fortgesetzt wird; wohl aber findet eine partielle Dissoziation bei Einwirkung von heißem Methylalkohol statt. Im Gegensatz zum Digitonin besitzt das Cholesterid nach Führer[2]) keine hämolytische Wirkung. Ein entsprechendes **Digitoninphytosterin** $C_{82}H_{140}O_{29}$ bildet sich unter direkter Vereinigung (also auch ohne Wasseraustritt) von 1 Molekül Digitonin und 1 Molekül Sitosterin. Mit Stigmasterin bildet sich ein **Digitoninstigmasterid** $C_{85}H_{142}O_{29}$. Auch mit Koprosterin bildet sich ein **Digitoninkoprosterid.** Das normale Reduktionsprodukt des Cholesterins, das β-Cholestanol, bildet ebenfalls ein krystallinisches Anlagerungsprodukt, also ein **Digitonincholestanolid** von der Formel $C_{82}H_{142}O_{29}$. Durch die Formeln der vier genannten, gut krystallisierenden Verbindungen des Digitonins dürfte die Formel des Digitonins $C_{55}H_{94}O_{28}$ oder anders geschrieben $C_{55}H_{90}O_{26} + 2\,H_2O$, wie Windaus[3]) mit Recht betont, endgültig als die richtige festgelegt sein. Da das Digitonincholesterid in Alkohol unlöslich ist, kann man Cholesterin mit Hilfe von alkoholischer Digitoninlösung und umgekehrt Digitonin mit Hilfe von alkoholischer Cholesterinlösung leicht nachweisen, da 1 mg Cholesterin, ja selbst ein Zehntel davon, in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Digitoninlösung einen Niederschlag gibt. Mit Hilfe dieser Reaktion konnte Windaus im käuflichen Digitalein der Firma Merck mehr als 40% Digitonin nachweisen. Mit den Cholesterinestern geht das Digitonin keine Verbindungen ein. Auch mit α-Cholestanol läßt sich das Digitonin nicht kondensieren. — Wie schon (S. 152) erwähnt wurde, bildet Digitonin auch mit anderen Alkoholen als mit denen der Cholesteringruppe nach Houdas Additionsprodukte. Windaus[4]) konnte solche darstellen, betont aber, daß diese Verbindungen weder so schwer löslich noch so beständig sind wie die Digitonincholesteride. So gibt es einen **Digitoninamylalkohol,** der sich mit Alkohol auswaschen und an der Luft trocknen läßt. Er hat die Formel $C_{55}H_{94}O_{28} + C_5H_{12}O + 6\,H_2O$. Ebenso konnte Windaus aus sekundärem Oktylalkohol einen **Digitoninoktylalkohol** in Pulverform darstellen. Er entspricht der Formel $C_{55}H_{94}O_{28} + C_8H_{18}O + 7\,H_2O$. Auch **mit Linalool, Geraniol und Sabinol** geht das Digitonin **krystallinische Verbindungen** ein. Nach Houdas gilt dasselbe auch für Phenol.

Verhalten im Organismus; Wirkung: Das Digitonin scheint Erbrechen und Übelkeit, namentlich bei empfindlichen Menschen schon in kleinen Mengen, hervorrufen zu können. Bei Tierversuchen entfaltet es nach intravenöser Einspritzung ähnliche Wirkungen wie Quillajasapotoxin, nur in schwächerem Grade. Bei Kontakt mit verdünntem Blut wirkt es noch bei 1 : 10 000 hämolysierend.

Anwendung: Bei therapeutischer Benutzung der Blätter und der Samen der Digitalis purpurea bedingt der Digitoningehalt der wässerigen Auszüge und insonderheit der des Infuses, eine feine Suspension der in Wasser unlöslichen Stoffe, so daß diese in das Filtrat gelangen. Für die Erklärung der starken Wirkung der Digitalisinfuse ist dies Verhalten von Wichtigkeit.

Anhang: Über andere Digitalisarten ist schon oben gesprochen worden. In nicht zur Gattung Digitalis gehörigen Pflanzen, weder der Familie der Scrophulariaceae noch anderer Familien, hat sich bis jetzt ein mit dem Digitonin identisches oder ihm auch nur nahestehendes Glykosid nachweisen lassen. Wohl aber steht das Digitogenin dem gleich zu besprechenden Sapogenin des Verbascumsaponins nahe.

---

[1]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, I, 238 [1909]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 110 [1910].

[2]) Führer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, I, 241 [1909].

[3]) A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 242 [1909].

[4]) A. Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 243 [1909].

Verbascumsaponin.

$(C_{17}H_{26}O_{10})_4 = C_{68}H_{104}O_{40}$.

Benennung: Vorstehender Name ist von dem Entdecker der Substanz, L. Rosenthaler[1]), gegeben worden.

Vorkommen: In den Früchten von *Verbascum sinuatum* L. (Scrophulariaceae).

Darstellung: Das Pulver der Früchte wird im Flückigerschen Extraktionsapparat mittels Äther von Fett und Chlorophyll befreit, getrocknet und nun mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft, der Rückstand mit abs. Alkohol aufgenommen, filtriert und aus dem Filtrate mittels Äther das Saponin ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird das Rohsaponin 1 proz. in heißem Wasser gelöst und das Filtrat unter Zusatz von Magnesiumoxyd zur Trockne verdampft, pulverisiert und mit Alkohol ausgekocht. Die Reinigung durch Niederschlagen mit Bleiacetat gab bei den Versuchen Rosenthalers bei Zersetzung mit Schwefelwasserstoff sehr große Verluste. Besser war die Ausbeute, falls der frische Schwefelbleiniederschlag mit H_2O_2 zu Bleisulfat oxydiert und dann das Saponin mittels Alkohol extrahiert wurde. Namentlich, wenn das Saponin nach der Magnesiamethode dargestellt und dann aus der alkoholischen Lösung fraktioniert gefällt wurde, ließ sich ein sehr schönes weißes Präparat gewinnen. Die unreineren Portionen wurden nochmals ebenso behandelt. Die Ausbeute aus lufttrocknen Samen beträgt 6,13% nach Rosenthaler[1]).

Eigenschaften: Das durch zweimalige Magnesiabehandlung gereinigte Verbascumsaponin ist ein amorphes, 0,6% Asche lieferndes, rein weißes Pulver von kratzendem Geschmack. Der Staub erregt Niesen. Die wässerige Lösung reagiert zwar neutral; dies beweist aber für ein nach der Magnesiamethode dargestelltes Präparat nichts, vielmehr ist das Verbascumsaponin als saures Saponin anzusehen, da es von neutralem Bleiacetat total gefällt werden kann. Dazu stimmt, daß es in Alkohol leicht löslich ist. Aus der heiß gesättigten Lösung in abs. Alkohol fällt es beim Abkühlen amorph aus. Auch in Methylalkohol ist es leicht löslich. In Äther, Essigäther, Chloroform usw. ist es ganz unlöslich. Die wässerige Lösung gibt weder mit Bleiessig noch mit gesättigtem Barytwasser einen Niederschlag. Diese beiden Reaktionen sind sehr auffallend und unterscheiden unser Saponin scharf von weitaus den meisten Saponinen. Die Suspensionskraft wässeriger Lösungen unserer Substanz ist sehr erheblich; selbst Terpentinöl und Quecksilber lassen sich damit emulgieren. Optische Aktivität besitzen die Lösungen unserer Substanz nicht. Auf Platinblech erhitzt, hinterläßt das Verbascumsaponin eine sehr schwer verbrennliche Kohle. In konz. Schwefelsäure gestreut, färbt es diese langsam, aber nachhaltig violett. In Schwefelsäure, welche Kaliumpermanganat oder Chromsäure enthält, gestreut, umgibt sich unser Saponin mit einem schwarzen Hofe, während die Flüssigkeit allmählich eine blaugrüne Färbung annimmt. Mit Hilfe dieser Reaktion konnte Rosenthaler[2]) feststellen, daß das Saponin in den Früchten dicht unter der Epidermis der Fruchtwand in einer nur wenige Zellreihen umfassenden Schicht seinen Sitz hat. Rauchende Salpetersäure färbt das Verbascumsaponin kirschrot; Erhitzen entfärbt. Fehlingsche Lösung wird von unserem Saponin auch in der Hitze nicht reduziert, wohl aber ammoniakalisches Silbernitrat. Permanganatlösung wird schon in der Kälte reduziert. Millons Reagens wird bei längerem Erhitzen reduziert.

Zusammensetzung: Fünf Verbrennungsanalysen im offenen Rohre unter Durchleitung von Sauerstoff ergaben im Durchschnitt 52,27% C und 6,87% H, woraus sich ungezwungen die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ berechnet, welche 52,31% C und 6,67% H verlangt. Um die Molekülgröße zu bestimmen, wurde die Acetylverbindung durch Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hergestellt. Sie erwies sich als Verbascum-**Pentaacetylsaponin** $C_{27}H_{36}O_{15}$, welcher 54% C und 6% H erfordert. Gefunden wurde 53,93% C und 6,36% H. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Methode mit Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergab 2406. Da die Formel $C_{27}H_{36}O_{15}$ die Molekülgröße 600 hat, ist die Formel des Esters $(C_{27}H_{36}O_{15})_4$ und die des Saponins lautet $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$ und kann aufgelöst werden in $C_{68}H_{84}(OH)_{20}O_{20}$.

Spaltungsprodukte: Bei der Spaltung mit 8 proz. Salzsäure ergab sich ein krystallinisches **Verbascum-Sapogenin** mit 71,36% C und 9,69% H. Die Formel C_5H_8O erfordert 71,43% C

---

[1]) Rosenthaler, Phytochemische Untersuchungen der Fischfangpflanze Verbascum sinuatum L. und einiger anderer Scrophulariaceen. Diss. Straßburg 1901, S. 81.

[2]) Rosenthaler, l. c. S. 84.

und 9,52% H. Die Molekulargröße wurde leider nicht festgestellt. Es kann aber kaum einem Zweifel unterliegen, daß wir es hier mit einer Substanz zu tun haben, die dem Digitogenin $C_{30}H_{48}O_6$ isomer oder nahe verwandt ist. Bei der Reinigung des Sapogenins wurden 1,5% eines braunen, aromatisch riechenden Körpers von unbekannter Zusammensetzung abgetrennt. Nach Analogie des beim Assamsapogenin zu erwähnenden Nebenproduktes könnte dieser vielleicht eine flüchtige Fettsäure oder ein Derivat einer solchen sein. Das Verbascumsapogenin ist leicht löslich in Eisessig und in Alkohol, aber schwer löslich in Äther. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine anfangs ziegelrote, später violette Färbung. Die Menge des Sapogenins beträgt 37,32% des angewandten Verbascumsapogenins. Neben dem Sapogenin entstehen bei der Spaltung 56,91% Zucker. Der Zucker wurde als **Glucose** angesprochen. Pentosen, die sonst meist bei solchen Spaltungen entstehen, konnte Rosenthaler[1]) nicht nachweisen.

Derivate: Außer dem oben schon besprochenen **Pentaacetylsaponin** konnte Rosenthaler[2]) auch ein Benzoylderivat des Verbascumsaponins herstellen, und zwar sowohl mit Hilfe von Benzoylchlorid und Natronlauge als auch mit Benzoesäureanhydrid. Die Analysen des nach der zweiten Methode dargestellten Derivates lieferten im Durchschnitt 65,01% C und 5,26% H. Dies stimmt zu dem **Tribenzoylsaponin** $C_{38}H_{38}O_{13}$, welches 64,96% C und 5,41% H erfordert. Das nach der ersten Methode hergestellte Produkt erwies sich als ein Gemisch aus gleichen Teilen Tribenzoylsaponin und **Dibenzoylsaponin.** Molekulargewichtsbestimmungen wurden nicht vorgenommen; jedoch dürfte nach Analogie der Molekülgröße des Acetylsaponins die Formel des Tribenzoyl-Verbascumsaponins $(C_{38}H_{38}O_{13})_4 = C_{152}H_{152}O_{52}$ lauten.

Wirkung: Das Verbascumsaponin hat einige typische Saponinwirkungen, insonderheit tötet es schon bei großer Verdünnung Fische, welche in diese Lösung gesetzt werden. Bei intravenöser Einspritzung großer Mengen ins Blut tötet es Warmblüter binnen wenigen Minuten. Bei Fröschen macht es zentrale Lähmung. Lokale Reizerscheinungen bei Einträufelung ins Auge und bei subcutaner Einspritzung unter die Haut von Warmblütern macht es nach Reeb[3]) kaum oder gar nicht. Die Magnesiamethode der Reinigung schwächt die Giftigkeit nicht, wohl aber die Barytbehandlung bei der Regeneration aus der Acetylverbindung.

Anwendung: *Verbascum sinuatum* ist ein uraltes Fischfangmittel der Naturvölker.

Anhang: Die Pharmakopöen fast aller Länder enthalten *Flores Verbasci* von *Verbascum phlomoides* L. und *Verbascum thapsiforme* Schr. Die Flores dieser zwei Arten sind aber wertlos, während in den Früchten beider von Rosenthaler[4]) ein mit dem vorstehend beschriebenen nicht identisches Saponin oder jedenfalls ein wie Saponin schäumender Körper enthalten ist.

Von anderen Vertretern der Familie der Scrophulariaceae ist nur noch *Limosella aquatica* L. zu nennen, in der Greshoff[5]) ein Saponin nachgewiesen hat. Ob es dem Verbascumsaponin nahesteht, ist unbekannt.

Cyclamin.

$C_{36}H_{56}O_{18}$.

Benennung: Das Cyclamin wurde 1830 von Saladin[6]) entdeckt und vom arabischen Namen der Erdscheibe, arthanita, Arthanitin benannt. Schon im folgenden Jahre wurde von Buchner und Herberger[7]) bei weiteren Untersuchungen über unsere Substanz der jetzt allgemein übliche Name Cyclamin, welcher sich an den griechischen Namen der Erdscheibe anschließt, eingeführt. Alle drei Autoren hielten ihren Stoff irrigerweise für ein Alkaloid.

Vorkommen: Cyclamin findet sich in *Cyclamen europaeum* L., dem Alpenveilchen, in *Cyclamen persicum* Mill., *C. repandum* Sibth., *C. graecum* Lk., *C. Coum* Mill., *C. hederaefolium* Ait., *C. neapolitanum* Ten. und wohl auch noch in anderen Arten der Erdscheibe.

Darstellung: Vorschriften zur Gewinnung unserer Substanz gaben Saladin[6]), Buchner und Herberger[7]), de Luca[8]) und Th. W. C. Martius[9]). An diese haben alle neueren Be-

[1]) Rosenthaler, Archiv. d. Pharmazie **243**, 247 [1905].
[2]) Rosenthaler, Diss. S. 91.
[3]) Reeb bei Rosenthaler, Diss. S. 86.
[4]) Rosenthaler, Diss. S. 6.
[5]) Greshoff, Meded. uit's Lands plantentuin **29**, 124 [1900].
[6]) Saladin, Journ. de Chimie méd. **6**, 417 [1830].
[7]) Buchner u. Herberger, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **37**, 36 [1831].
[8]) de Luca, Compt. rend. **44**, 723 [1857]; **47**, 295, 328 [1858]; **87**, 297 [1878].
[9]) Martius, Neues Repert. d. Pharmazie **8**, 388 [1859].

arbeiter sich angeschlossen. Man extrahiert die getrockneten Knollen mit 70 proz. Alkohol, dampft zum Sirup ein und versetzt mit abs. Alkohol, wobei das Polysaccharid Cyclamose sich abscheidet. Das Filtrat davon engt man von neuem ein und stellt es für längere Zeit ins Kalte. Dabei scheidet sich das Cyclamin nach einigen Tagen körnig aus. Die vom Sirup befreiten Körner werden durch Auflösen in heißem 90 proz. Alkohol mehrmals umkrystallisiert, wobei nach Fr. Plzák[1]) schließlich eine völlige Trennung vom Zucker stattfindet. Schließlich wird im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Reines Cyclamin ist ein weißes, nach Plzák nicht deutlich krystallinisches, nach Mutschler[2]) aber aus Krystallnadeln bestehendes Pulver, das sich in Wasser nur sehr langsam und bei mehr als 1 : 300 unter Opalescenz, nach Plzák aber reichlich löst. Die Lösungen schäumen stark. Auch in nichtabsolutem Äthylalkohol ist es löslich, ebenso in Methylalkohol, unlöslich aber in Äther. Die Lösungen reagieren neutral und schmecken scharf kratzend. Der Staub des Cyclamins erregt heftiges Niesen. Im Capillarrohr erhitzt, fängt es bei 225° zu schmelzen an. Fehlingsche Lösung reduziert es nicht. Die Polarisationsebene dreht es nach links, und zwar beträgt seine spezifische Rotation in 2 proz. Lösung $[\alpha]_D^{20} = -36,3^0$. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei längerem Belichten sowie beim Kochen. Aus seinen wässerigen Lösungen kann das Cyclamin durch Erhitzen nach Zusatz von Ammonsulfat, wie ich[3]) fand, noch bei sehr großer Verdünnung abgeschieden werden. Bringt man in einen Dialysator wässerige Cyclaminlösung und setzt diesen in eine dünne wässerige Methylenblaulösung, so wandert, wie ich[4]) fand, der gesamte Farbstoff nach innen, als ob ihn das Cyclamin anzöge. Setzt man zu Milch eine wässerige Cyclaminlösung, so rahmt die Milch, wie Tufanow[5]) fand, auf. Fügt man zu 2 ccm einer alkoholischen, keineswegs gesättigten Salicylsäurelösung auch nur 0,005 Cyclamin und erwärmt, so löst sich das Cyclamin nach Tufanow[6]) klar auf; aber nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer gelatinösen Masse. Zusatz von Alkali oder Säure wirkt lösend. Chlor- und Bromdämpfe wirken nach Tufanow[7]) auf starke wässerige Cyclaminlösungen koagulierend.

Zusammensetzung: Plzák[8]) erhielt bei der Elementaranalyse im Mittel 56,16% C und 7,81% H. Die Formel $C_{25}H_{42}O_{12}$ verlangt 56,13% C und 7,94% H. Eine Molekulargewichtsbestimmung hat Plzák nicht gemacht. Aus dem unten noch zu besprechenden, von Windaus dargestellten und analysierten Cholesterid des Cyclamins läßt sich dagegen die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$ herleiten. Diese verlangt 56,64% C und 7,27% H und läßt sich mit den von Plzák gefundenen Zahlen auch in Einklang bringen. Ich selbst hatte die von Plzák gefundenen Werte mit der Formel $C_{21}H_{34}O_{10}$ zu erklären versucht, die 56,47 C und 7,68% H verlangt. Zu der Menge des bei der Spaltung sich ergebenden Cyclamiretins paßt die Spaltungsformel von Plzák nicht. Es ist daher vielleicht berechtigt, die Cyclaminformel von Plzák zugunsten der von Windaus zu verwerfen, die auf einem ganz anderen Wege gefunden worden ist und die zu den von Michaud[9]) bei seinen Elementaranalysen gefundenen Werten so gut stimmt, daß dieser sie selbst schon lange vor Plzák aufgestellt hat.

Spaltungsprodukte: Plzák erhitzte Cyclamin mit 10 proz. Schwefelsäure in einer Druckflasche im Wasserbade 3 Stunden lang und bekam dabei **Cyclamiretin, Glucose** und eine von ihm als **Cyclose** bezeichnete Pentose. Für Cyclamiretin fand er 75,47% C und 9,86% H. Die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ verlangt 75,60% C und 9,99% H. Als Spaltungsformel ergibt sich nach Plzák

$$\underset{\text{Cyclamin}}{C_{25}H_{42}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Cyclamiretin}}{C_{14}H_{22}O_2} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Durch die Anwesenheit der Glucose, deren Menge 32% betrug, erklärt es sich, daß Cyclaminlösungen nach der Hydrolyse mittels Salz- oder Schwefelsäure die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts drehen und auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirken. Die Pentose, deren Menge 24,2% des Cyclamins betrug, macht es verständlich, daß Cyclamin, mit Salz-

[1]) Plzák, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, II, 1761 [1903].
[2]) Mutschler, Liebigs Annalen **185**, 214 [1877].
[3]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 24.
[4]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 36.
[5]) Tufanow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **1**, 104 [1888].
[6]) Tufanow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **1**, 103 [1888].
[7]) Tufanow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **1**, 106 [1888].
[8]) Plzák, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, II, 1762 [1903].
[9]) Michaud, Jahresbericht d. Chemie **1887**, 2305.

säure von 12% destilliert, Furfurol liefert, wie E. Votoček[1]) zuerst gefunden hat. Weiter macht es die Pentose verständlich, daß das Cyclamin mit Phloroglucin und Salzsäure Rotfärbung gibt. Die Menge des Cyclamiretins, welches Plázk[2]) bei der Spaltung fand, betrug 42,2% des Cyclamins. Tufanow[3]) hatte 40,1% gefunden. Zu obiger Spaltungsformel stimmen diese Prozentzahlen nicht. Die von Plzák gefundene Formel des Cyclamiretins $C_{14}H_{22}O_2$ ist mit der von Rochleders[4]) Sapogenin identisch. Wie wir S. 149 besprochen haben, ist es ein sogenanntes **Endsapogenin** (**Sapogenol** von Hesse). Es ist eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Äthylalkohol und in Äther leichtlösliche Substanz, welche bei 215° zu schmelzen anfängt. Bei der Zerlegung des Cyclamins durch Kalischmelze erhielt Mutschler **Buttersäure** und **Ameisensäure.**

Derivate: A. Windaus[5]) hat durch Kondensation mit Cholesterin in Analogie zu dem Digitonincholesterid ein **Cyclamincholesterid** $C_{63}H_{102}O_{19}$ dargestellt. Es krystallisiert in kleinen, sehr feinen Nädelchen, gibt aber bei der Extraktion mit Äther das gebundene Cholesterin wieder ab, ist also weit weniger beständig als das Digitonincholesterid. Immerhin kann man es vorzüglich gebrauchen, um die Molekularformel und Zusammensetzung des Cyclamins zu ermitteln. Nimmt man an, daß das Cholesterid aus 1 Molekül Cyclamin und 1 Molekül Cholesterin ohne Austritt von Wasser sich bildet, so ergibt sich für das Cyclamin aus obiger Formel durch Subtraktion des Cholesterins die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$. Da diese, wie schon gesagt wurde, nun tatsächlich von Michaud[6]) gefunden worden ist, so scheint sie den Vorzug vor den Formeln nicht nur von Saladin[7]) $C_{20}H_{40}O_{10}$, von Klinger[8]) und Mutschler[9]) $C_{20}H_{34}O_{10}$, von B. Rayman[10]) $C_{27}H_{38}O_{13}$, sondern auch vor der von Plzák $C_{25}H_{42}O_{12}$ zu verdienen.

Verhalten im Organismus: Tufanow[11]) vermochte weder im Kot noch im Harn von Tieren, welchen Cyclamin beigebracht worden war, das Glykosid noch auch seine Spaltungsprodukte nachzuweisen.

Wirkung und Anwendung: Wie ich durch Tufanow zeigen lassen konnte, ist Cyclamin bei intravenöser Einverleibung ein sehr starkes Hämolyticum für die verschiedensten Tierarten. Die roten Blutkörperchen werden jedoch in Wirklichkeit nicht gelöst, sondern geben nur ihr gesamtes Hämoglobin ab. Gleichzeitig treten Schädigungen des Herzens und anderer Organe ein. Subcutan macht das Mittel sterile Abscesse. Auf die Haut gebracht, macht es Rötung und Brennen. Innerlich wird es nur vom Schwein in kleinen Dosen gern genommen; bei den meisten brechfähigen Tieren und dem Menschen erfolgt infolge lokaler Reizung Brechdurchfall. In Wasser, welches Cyclamin auch nur in geringer Menge enthält, werden die Fische betäubt und sterben rasch ab, wenn man sie nicht herausnimmt. Infolgedessen wird die Knolle der Erdscheibe als Fischfangmittel benutzt.

Anhang: Von anderen Pflanzen aus der Familie der *Primulaceae* sind als saponinhaltig nach Waage[12]) *Soldanella alpina* L., *Sold. montana* Willd. und *Sold. pusilla* Baumg. zu nennen. Bei *Primula officinalis* Jacq. fand Hünefeld[13]) schon vor 70 Jahren eine von ihm Primulin genannte Saponinsubstanz, deren Existenz nach Waage neuerdings auch für *Primula inflata* Lebm., *Prim. columnae* Ten. und *Primula acaulis* Ait. festgestellt worden ist. In *Anagallis arvensis* L. fand Schneegans[14]) ein saures, durch Bleizucker fällbares und ein neutrales, aus dem Filtrate der vorigen Fällung durch Bleiessig fällbares Glykosid, also eine **Anagallissaponinsäure** und ein neutrales **Anagallissaponin.** Die Anwesenheit dieser beiden Substanzen macht es verständlich, daß das klassische Altertum diese Pflanze arzneilich benutzte, und daß sie in Indien noch heutigentages, z. B. als Diureticum und als Expectorans angewandt wird. Nach Waage enthält *Anagallis coerulea* Schreb. dieselben Stoffe.

---

[1]) Votoček, Sitzungsbericht d. kgl. böhm. Akad. d. Wissensch. **8** [1898].
[2]) Plzák, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, II, 1765 [1903].
[3]) Tufanow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **1**, 103 [1888].
[4]) Rochleder, Liebigs Annalen **185**, 221 [1877].
[5]) Windaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 245 [1909].
[6]) Michaud, Jahresberichte **1887**, 2305.
[7]) Saladin, Journ. de Chimie méd. **6**, 417 [1830].
[8]) Klinger, Mitteilungen der physikal.-med. Soc. zu Erlangen **2**, 23.
[9]) Mutschler, Liebigs Annalen **185**, 214 [1877].
[10]) Rayman, Bulletin internat. de l'Acad. des Sc. de Bohême 1896.
[11]) Tufanow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **1**, 107 [1888].
[12]) Waage, Pharmaz. Centralhalle **1892**, Nr. 45—49.
[13]) Hünefeld, Journ. f. prakt. Chemie **7**, 57 [1836]; **16**, 141.
[14]) Journ. de Pharmacie für Elsaß-Lothringen **1891**, 171.

Assamin.

$C_{60}H_{92}O_{30}$ oder $C_{60}H_{96}O_{30}$.

Benennung: Der vom Assamtee abgeleitete Name wurde von W. G. Boorsma[1]) eingeführt.

Vorkommen: Das Assamin findet sich neben einem sauren Glykoside, der Assamsäure, in den Samen von *Thea chinensis* L., var. *assamica* (Theaceae), die im übrigen Fett (31%), Gerbstoff und Amylum enthalten.

Darstellung: Die von der Schale befreiten entfetteten, zerquetschten Samen werden mit verdünntem Alkohol ausgekocht; der heiß filtrierte Alkohol wird abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in Wasser aufgenommen, seine saure Reaktion durch Natriumcarbonat abgestumpft und die neutrale filtrierte Lösung mittels neutralem Bleiacetat nach dem Verfahren von Kobert[2]) im Überschuß versetzt, wodurch die Assaminsäure quantitativ ausgefällt wird. Das wasserklare Filtrat wird mit basischem Bleiacetat in reichlichem Überschuß versetzt, wobei das Assamin als Bleiverbindung fällt. Der voluminöse Niederschlag wird absetzen gelassen, die klare, darüberstehende Flüssigkeit weggegossen und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit bleiessighaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen des letzten Waschwassers wird der Niederschlag in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Ein Teil des Assamins befindet sich dann im wässerigen Filtrate des Schwefelbleis, ein anderer, welcher vom Schwefelblei adsorbiert ist, wird durch Auskochen des Schwefelbleis mit 75 proz. Alkohol gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Äther niedergeschlagen. Die wässerige Lösung wird erst zum dicken Sirup eingeengt, dann mit heißem Alkohol versetzt, noch heiß filtriert und aus dem Filtrate das Assamin durch Äther ausgefällt.

Eigenschaften: Assamin ist nach Halberkann[3]) ein auch nach wiederholter Reinigung nicht aschefreies, gelblichweißes, feines amorphes, geruchloses, unangenehm kratzend und scharf schmeckendes, optisch inaktives Pulver, welches an der Luft begierig Wasser anzieht. In Wasser ist es in jedem Verhältnis löslich, in kaltem abs. Alkohol unlöslich, in kochendem wenig löslich, in verdünntem gut löslich. Leicht löslich ist es in Methylalkohol, in Essigsäure und in Phenol, unlöslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die Lösungen in Wasser sind nicht lange haltbar, namentlich am Licht. Aber selbst in dunkler Flasche werden die wässerigen Lösungen trübe und nehmen einen an Altheesaft erinnernden Geruch an. Bakterien begünstigen diese Umwandlung. Ein Aussalzen des Assamins aus seinen wässerigen Lösungen gelingt selbst dann noch nicht, wenn man zu einer 25 proz. Lösung desselben 40 proz. Ammonsulfat setzt. Tierkohle wirkt auf wässerige Assaminlösungen stark adsorbierend. Schon in sehr kleinen Mengen (1 mg) färbt es nach Halberkann[4]) konz. Schwefelsäure langsam rot bis rotviolett. Ein Tropfen Bromwasser macht die Färbung noch deutlicher. Ebenso kleine Mengen werden von Meckes Reagens erst kirschrot, dann violettrot gefärbt. Millons und Fröhdes Reagens rufen keine Färbung hervor. In alkoholischer Schwefelsäure löst sich Assamin gelb und wird beim Erwärmen erst kirschrot, dann bordeaurot und schließlich violettrot. Setzt man jetzt eine Spur Eisenchlorid zu, so tritt eine schöne grüne Fluorescenz auf. Wird Assamin mit konz. Salzsäure einige Zeit erhitzt, so färbt sich das Gemisch unter gleichzeitiger Abscheidung von nicht gefärbtem Sapogenin rot. Zusatz von Bromwasser beseitigt die Färbung, Verdünnen mit Alkohol dagegen nicht. Zum Nachweis des Assamins in Schnitten der Samen fand Halberkann die Methode von Combes[5]) vorzüglich geeignet. Sie ist übrigens auch für Digitalis, Saponaria officinalis und andere saponinhaltige Pflanzen brauchbar. Man legt Schnitte der Droge in gesättigtes Barytwasser ein, wobei alle saponinhaltigen Stellen sich durch Bildung von Barytsaponin gelb färben. Alsdann werden die Schnitte mit Kalkwasser sorgfältig ausgewaschen und in Kaliumdichromatlösung gelegt, wobei in allen saponinhaltigen Zellen unter Spaltung des Barytsaponins Bariumchromat entsteht. Derartig behandelte Schnitte von Assamteesamen zeigen das Bariumchromat in allen Zellen

---

[1]) Boorsma, Über den saponinartigen Bestandteil der Assamteesamen. Diss. Utrecht 1890 (holländisch).

[2]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 240 [1887]. — Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 7.

[3]) J. Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19** [1909]; erweiterter Separatabdruck S. 13.

[4]) J. Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19** [1909]; erweiterter Separatabdruck S. 14.

[5]) A. Combes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1431 [1907].

der Kotyledonen und des Keimlings. — Ammoniakalische Silberlösung löst das Assamin kalt ohne Färbung und ohne Reduktion. Kocht man jetzt, so färbt sich die Lösung erst gelbrot, dann rotbraun und endlich tritt bei weiterem Kochen Schwärzung ein. Kocht man Assamin mit Quecksilberchloridlösung, so erfolgt erst beim Erkalten eine Trübung. Der Niederschlag, abfiltriert und gewaschen, färbt sich mit Ammoniak dunkel, denn er besteht aus Quecksilberchlorür. Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte und noch viel reichlicher in der Hitze reduziert. Auch Chromsäure wird von Assamin reduziert. Mit dem von Vamvakas[1]) zum Saponinnachweis eingeführten Neßlerschen Reagens erhielt Halberkann[2]) in der Kälte einen gelblichgrauen, später rein grau werdenden Niederschlag. In der Hitze fällt der Niederschlag von vornherein grau, während die Flüssigkeit sich erst gelb, dann rotbraun färbt. Nach mehrtägigem Stehen gelatiniert die Flüssigkeit. Alkohol hebt diese Gallertenbildung sofort auf. Eine frisch hergestellte hellbraune Lösung von Eisenchlorid-Ferricyankalium wird durch Assamin unter Reduktion gebläut. Bleiessig fällt das Assamin noch aus tausendfacher Verdünnung aus. Gerbsäuren wirken auf Assamin nicht fällend. Beim Versetzen von Fehlingscher Lösung in der Kälte mit konz. Assaminlösung oder in der Wärme mit verdünnter schlägt die Farbe von Blau in Grün um, etwa von der Nuance des Chlorophylls. Die Grenze dieser Farbreaktion liegt bei 1 : 10000. Einige Saponine, wie z. B. das Sapotoxin der Saponaria alba, zeigen diese Reaktion gar nicht und andere nur schwach. Konz. Assaminlösungen erzeugen in Fehlingscher Lösung eine weiße Fällung. Ersetzt man in der Fehlingschen Lösung das Kupfersulfat durch Nickelsulfat, so entsteht eine grüne Lösung, die schon durch wenig Assamin gelb gefärbt wird. Ersetzt man das Kupfer durch Kobalt, so entsteht eine violettrötliche Lösung, die ebenfalls durch Assamin gelb gefärbt wird.

Zusammensetzung: Boorsma fand im Mittel 53,15% C und 7,24% H, was recht gut zu der Formel $(C_{18}H_{28}O_{10})_{12} + H_2O$ stimmt, für die er 53,25% C und 7,27% H berechnet. Dazu stimmt, daß L. Weil[3]) für das aus den Samen der Camellia theifera isolierte Teesamensaponin, welches mit dem unserigen wohl identisch ist, 53,42% C und 7,19% H fand. Er bezieht dies auf $C_{19}H_{28}O_{10}$, wozu 53,43% C und 6, 98% H erforderlich sind. Er bestimmte auch das Molekulargewicht mittels Gefrierpunktserniedrigung der in Eisessig gelösten Substanz und fand 366, also noch weniger als 404, d. h. als die Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$ fordert. Von einem 12fachen Multiplum der Formel kann darnach also keine Rede sein. Halberkann fand im Mittel 55,82% C und 7,20% H, also 2,5% C mehr als die Genannten. Dies ergibt die Formel $C_{20.13}H_{30.92}O_{10}$, welche wir wohl in $C_{20}H_{32}O_{10}$ umwandeln dürfen; sie erfordert 55,52% C und 7,46% H. Aus Gründen, welche bei den Derivaten und Spaltungsprodukten besprochen werden sollen, muß diese Formel verdreifacht werden und lautet dann also $C_{60}H_{96}O_{30}$. Die unten folgende Spaltungsformel paßt allerdings nur zu der Assaminformel $C_{60}H_{92}O_{30}$. Das von Weiß[4]) analysierte Ägicerassaponin $C_{66}H_{108}O_{30}$ ist, falls die erste Formel richtig ist, mit Assamin homolog. Bei dem Ägicerassaponin wurde das Molekulargewicht festgestellt und zu dieser Formel passend gefunden. Bei der Acetylierung des Assamins tritt nach Halberkann eine Spaltung des Moleküls in zwei Hälften von der Formel $C_{33}H_{48}O_{15}$ ein, für die sich aus der experimentell gefundenen Molekulargröße des Acetylassamins die Molekulargröße 649 ergibt. Für das ungespaltene Molekül ergibt sich also 1398; die Formel verlangt 1302.

Derivate: Acetylassamin[5]), hergestellt durch 5stündiges Kochen von 5 g Assamin mit 7,5 g entwässertem Natriumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid bei 120—130°, bildet nach dem Entfärben mit alkoholischer Tierkohle ein gelblichweißes, geruchloses, aschefreies Pulver, sehr leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, leicht in Benzol, Essigäther und Alkohol, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin und in Wasser. Konz. Schwefelsäure wird durch Acetylassamin erst gelb, dann braun, schließlich violettrot gefärbt. Meckes Reagens wird gelbrot, dann braunrot. Die Elementaranalyse des Acetylassamins ergibt nach Halberkann im Mittel 56,67% C und 6,29% H, woraus sich die empirische Formel $C_{4.72}H_{6.22}O_{2.32}$ berechnet. Um diese auf eine bestimmte Formel umzurechnen, ist die Molekulargewichtsbestimmung notwendig. Halberkann führte diese nach der Landsbergerschen Methode der Bestimmung der Siedepunktserhöhung aus unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel und fand als Mittel 1022. Die Menge der Acetylgruppen wurde durch Titration des verseiften Esters und Berechnung auf 10 festgestellt. Als Formel des Esters ergibt sich danach $C_{50.2}H_{66.38}O_{25}$ mit

---

[1]) J. Vamvakas, Annali di Chim. anal. appl. **11**, 161 [1906].

[2]) J. Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19** [1909]; erweiterter Separatabdruck S. 15.

[3]) Weil, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Diss. Straßburg 1901.

[4]) Weiß, Archiv d. Pharmazie **244**, 226 [1906].

[5]) Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19**, 331 [1909].

dem Molekulargewicht 1069. Bei der Bildung des Esters erfolgt nach Halberkann, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine Sprengung des Assaminmoleküls unter Aufreißung eines zwei identische Komplexe verbindenden Brückensauerstoffes und Bindung der dabei freiwerdenden Valenzen durch die im Essigsäureanhydrid enthaltenen Reste CH_3CO und CH_3COO.

Mit Lecithin bildet Assamin keine Verbindung, wohl aber sowohl mit Cholesterin (aus Gallensteinen) ein **Assamincholesterid** als mit Phytosterin (aus Ricinusöl) ein **Assaminphytosterid.** Diese Verbindungen sind in Wasser nur spurweise löslich. Äther wirkt darauf dissoziierend.

Mit Barythydrat bildet Assamin ein **Barytassamin,** wobei jedoch leicht Veränderungen im Molekül vor sich gehen.

Spaltungsprodukte: Wie bei vielen Saponinen, so entstehen auch beim Assamin bei Spaltung in wässeriger Lösung mit Mineralsäuren neben Zucker zunächst intermediäre Spaltungsprodukte, und erst bei Spaltung in alkoholischer Lösung mit 10 proz. Salzsäure ein Endsaponin. Das mittels 3 proz. wässeriger Schwefelsäure gewonnene **Anfangssapogenin** von Halberkann ergab im Durchschnitt 64,32% C und 7,88% H. Es ist danach isomer oder identisch mit einem Anfangssapogenin, mit 64,40% C und 7,98% H, welches W. v. Schulz[1]) aus dem Saporubrin der Saponaria rubra dargestellt hat. Halberkann hat dafür die Formel $C_{18,5}H_{27,2}O_6$ berechnet, die er auf $C_{19}H_{28}O_6$ abrundet. Dieses Sapogenin ließ sich aus alkoholischer Lösung nach Entfärben mit Tierkohle als aschefreies weißes Pulver gewinnen, welches in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, in Äther und Chloroform schwerer löslich und in Ligroin und Wasser unlöslich ist. Bei 175° sintert es zusammen und bei 178° zersetzt es sich unter starkem Schäumen. Die Ausbeute an diesem Sapogenin betrug 49,05%. Das Kaliumsalz krystallisiert in weißen Nädelchen. Die alkoholische Lösung dieses Salzes, mit Salzsäure versetzt und mit Wasser verdünnt, ließ freies Sapogenin ausfallen, dessen Zusammensetzung (66,83% C und 8,41% H) der Formel $C_{21,56}H_{32,32}O_6$ entspricht. Ein anderer Teil des ursprünglichen Sapogenins wurde von Halberkann in die Acetylverbindung übergeführt und diese mit Sodalösung zerkocht. Das regenerierte Sapogenin (65,71% C und 7,89% H) entspricht der Formel $C_{19,93}H_{28,5}O_6$. Runden wir diese beiden Formeln ab, so ergibt sich für das aus der Kaliumverbindung gewonnene Sapogenin $C_{22}H_{32}O_6$ und für das aus der Acetylverbindung regenerierte $C_{20}H_{28}O_6$. Beide Substanzen sind homolog mit dem oben besprochenen $C_{30}H_{48}O_6$, d. h. mit dem Digitogenin von Kiliani. Ein **weiteres Sapogenin** von Halberkann, bei kalter Spaltung, durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Assamsaponinlösung gewonnen, enthält eine in Alkohol unlösliche Substanz von der Zusammensetzung 71,7% C und 9,21% H. Diese entspricht der Formel $C_{30}H_{46}O_6$; sie unterscheidet sich von der des Digitogenins nur durch einen Mindergehalt von 2 H-Atomen. Der in Alkohol lösliche Teil dieses Sapogenins mit 69,87% C und 8,43% H entspricht der Formel $C_{25,68}H_{37,06}O_6$. Falls wir dies auf $C_{26}H_{38}O_6$ abrunden, ist diese Substanz homolog der in Alkohol unlöslichen. Beide Substanzen unterscheiden sich außer durch ihr Verhalten gegen Alkohol auch noch durch ihr Verhalten gegen Eisessig, in dem die erstere schwerlöslich, die letztere leichtlöslich ist. Das **dritte Sapogenin** von Halberkann, aus dem Anfangssapogenin durch weitere, und zwar heiße Spaltung neben weiterem Zucker gewonnen, ist in Alkohol und in Eisessig löslich, schwerer in Äther und Chloroform und unlöslich in Ligroin und in Wasser. Es hat 72,69% C und 9,48% H und entspricht der Formel $C_{32,76}H_{50,87}O_6$. Falls wir diese auf $C_{33}H_{52}O_6$ abrunden dürfen, ist sie homolog den beiden vorigen. Berechnetes Molekulargewicht 544; gefunden 552. Da das dritte Sapogenin, dessen berechnete und gefundene Molekulargröße gut zusammen stimmen, nicht größer sein kann als die Anfangssapogenine, deren Molekulargewicht von Halberkann zunächst nicht direkt bestimmt wurde, so müßten wir die Formeln der Anfangssapogenine schon deshalb verdoppeln. Eine Reihe nachträglicher Molekulargewichtsbestimmungen des Anfangssapogenins Ia ergab nun in der Tat gerade das Doppelte des anfänglich angenommenen Molekulargewichts, d. h. statt 345 wurde 689 gefunden. Ich gebe zum Schluß noch einmal alle Formeln der erwähnten Sapogenine wieder:

Assamsapogenin Ia $(C_{19}H_{28}O_6)_2 = C_{38}H_{56}O_{12}$.
Assamsapogenin Ib $(C_{22}H_{32}O_6)_2 = C_{44}H_{64}O_{12}$.
Assamsapogenin Ic $(C_{20}H_{28}O_6)_2 = C_{40}H_{56}O_{12}$.
Assamsapogenin IIa $C_{30}H_{46}O_6$.
Assamsapogenin IIb $C_{26}H_{38}O_6$.
Assamsapogenin III $C_{33}H_{52}O_6$.

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **14**, 90 [1896].

Rückschließend hiervon muß die aus dem Acetylassamin hergeleitete Formel $C_{30,2}H_{46,38}O_{15}$ für das Assamin verdoppelt werden und angenommen werden, daß bei der Acetylierung eine Halbierung des Moleküls eintritt.

Der neben Sapogenin bei der Assaminspaltung sich ergebende Zucker erwies sich als ein Gemisch. Einer dieser Zucker wurde durch die Schleimsäuregärung von Halberkann als **Galaktose** erkannt. Glucose ließ sich nicht nachweisen, wohl aber durch die Orcin-Salzsäurereaktion eine Pentose, und zwar **Arabinose.** Die quantitative Bestimmung der letzteren geschah nach Tollens und Krüger[1]). Im ganzen ergaben 100 g Assamin 35,16 g Zucker, wovon 5,5 als Galaktose und 16,44 als Arabinose sich bestimmen ließen. Der Rest von 13,22 g konnte nicht identifiziert werden. Falls man annimmt, daß sich bei der Spaltung je 2 Mol. Arabinose und Galaktose bilden, so berechnet sich die Galaktose zu 27,86% und die Arabinose zu 23,22%. Ist diese Auffassung richtig, so mußte eine neue Zuckerbestimmung höhere Werte ergeben. In der Tat ließen sich bei Verarbeitung kleiner Assaminmengen 28,09% Arabinose (entsprechend 25,59% unbestimmter Pentose) mittels der Phloroglucidmethode gewinnen.

Als Spaltungsformel ergibt sich danach

$$\underset{\text{Assamin}}{C_{60}H_{92}O_{30}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Sapogenin Ia}}{C_{38}H_{56}O_{12}} + \underset{\text{Galaktose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Arabinose}}{2\,C_5H_{10}O_5}.$$

Sollte die Formel $C_{60}H_{96}O_{30}$ die richtige sein, so müßte angenommen werden, daß die Formel des Sapogenins $C_{38}H_{60}O_{12}$ lautet. Möge sie nun $(C_{19}H_{28}O_6)_2$ oder $(C_{19}H_{30}O_6)_2$ lauten, so dürfte sie doch kein Endsapogenin sein, denn W. v. Schulz[2]) vermochte das Sapogenin $C_{19}H_{28}O_6$, welches er aus dem Saporubrin der roten Seifenwurzel dargestellt hatte, weiter zu spalten und in ein Endsaponin von der Formel $C_{14}H_{22}O_2$ umzuwandeln. Es ist zu vermuten, daß diese Substanz sich auch aus den Assamsapogeninen wird darstellen lassen. Von den durch trockne Destillation des Sapogenins erhaltenen Derivaten sind Kohlensäure, Wasser, ein bei 150 bis 250° übergehendes bernsteingelbes Öl, ein bei 250—290° übergehendes grünes Öl und bei höherer Temperatur sich bildende teerartige Produkte mit grüner Fluorescenz zu nennen. Wie die Analyse zeigte, können die Öle als ein Gemisch von Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen aufgefaßt werden. Fraktion II der Öle lieferte bei dem Versuche, mittels Salpetersäure Terpinhydrat zu erhalten, hauptsächlich Oxalsäure. Fraktion III wurde zum Zweck der Reduktion über Zinkstaub destilliert und lieferte ein zwischen 240—270° und ein zwischen 270—300° siedendes gelbes Öl sowie einen teerigen Rückstand. Die alkalische Ausschüttelung dieser Öle wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, mit CO_2 gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung gab die Millonsche Reaktion, lieferte aber mit Brom kein festes Produkt und gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Analyse ergab die Formel $C_{6,07}H_{6,9}O_{1,26}$.

Verhalten im Organismus, Wirkung. Das Assamin wirkt stark hämolytisch, besonders auf die roten Blutkörperchen des Meerschweinchens und des Pferdes. Bei den kernhaltigen roten Blutkörperchen z. B. der Frösche und Kröten bleiben die Kerne erhalten. Mit Formalin gehärtete rote Blutkörperchen werden nicht angegriffen, während agglutinierende Substanzen nach Wienhaus[3]) sehr wohl noch darauf wirken. In isotonischen Salzlösungen suspendierte frische rote Blutkörperchen werden stärker gelöst als in Blutserum befindliche. Dies erklärt sich aus dem Cholesteringehalt des Serums, welcher schützend wirkt, indem sich das ungiftige Assamincholesterid bildet. Auch das Acetylassamin sowie das daraus regenerierte Assamin sind ungiftig. Ebenso ist das aus dem Barytassamin regenerierte Assamin ungiftig. Offenbar findet auch unter Einwirkung des Barythydrats in der Hitze die beim Acetylassamin erwähnte Halbierung des Assaminmoleküls statt.

In nicht entgifteten Assaminlösungen suspendierte blutfreie Leberzellen werden durchsichtig und scheinbar aufgelöst, mucinreiche Darmepithelien dagegen nicht. Assamsapogenin I in feinster Suspension in physiologischer Kochsalzlösung wirkt auf rote Blutkörperchen und auf Leberzellen analog dem Assamin.

Fische und Kaulquappen sind gegen Assamin, welches dem Wasser zugesetzt wird, ungemein empfindlich. Bei Kaulquappen wirkte noch die Verdünnung 1 : 300 000 tödlich. Spulwürmer und Schwimmkäfer waren viel weniger empfindlich.

---

[1]) Tollens u. Krüger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 42 [1901].
[2]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **14**, 92 [1896].
[3]) Wienhaus, Biochem. Zeitschr. **18**, 243 [1909].

Das isolierte überlebende Herz wird von Assamin noch bei 24000facher Verdünnung abgetötet.

Bei Einspritzung ins Blut von Warmblütern wirkt das Assamin 30mal weniger giftig als das Sapotoxin der Quillajarinde. Bei Einspritzung unter die Haut wirkt es entzündungerregend und macht bei Katzen nach Halberkann[1]) Hämatoidinurie.

Anhang: Neben Assamin enthalten die Samen des Assamtees noch ein zweites Saponin. Dieses reagiert sauer und wird als **Assaminsäure**[2]) bezeichnet. Es ist im Gegensatz zum Assamin in Alkohol löslich und wird schon von neutralem Bleiacetat nach der Methode von Kobert[3]) gefällt. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Es wirkt nach Halberkann[4]) weniger stark hämolytisch als das Assamin. Vermutlich ist mit der Assaminsäure die **Teesaponinsäure** identisch, welche L. Weil[5]) in den geschälten Samen sowie in den Wurzeln des chinesischen Tees *Camellia theifera* Griff. s. *Thea chinensis* L. nach dem Verfahren von Kobert[3]) nachweisen konnte. In Samen, Wurzeln und Ästen von Thea chinensis fand derselbe Autor ein **neutrales Teesaponin** von der Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$. Seine Menge beträgt in dem reifen Samen 10,5%, in den Wurzeln 4% und in den Ästen 2,5%. Die Samen enthalten außerdem 35% nicht trocknendes Öl, während die Assamteesamen nur 20—31% Öl enthalten. Coffein findet sich in den Samen des chinesischen Tees zu 0,06% und in denen des Assamtees zu 0,05%. — Die Samen verschiedener, dem Tee botanisch nahe verwandter Kamellien, nämlich von *Camellia japonica* L., von *Camellia oleifera* Ab. und von *Camellia Sasanqua* Thunb. enthalten ein Glykosid, das als **Camellin** bezeichnet wird und Saponincharakter hat. Katzujama[6]), der es aus Camellia japonica darstellte, gibt ihm die Formel $C_{53}H_{84}O_{19}$. Es ist in Alkohol löslich und färbt sich mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure rot. — Von anderen Vertretern derselben Familie, d. h. der Theaceae (oder Camelliaceae oder Ternstroemiaceae) sei zuerst *Schima Noronhae* Reinw. genannt, in deren Rinde L. Weil[7]) nach dem Verfahren von Kobert[3]) ein saures und ein neutrales Saponin, **Schimasaponinsäure** und **Schimasaponin** genannt, nachweisen konnte. Die Schimasaponinsäure scheint mit den Erdalkalien krystallinische Verbindungen einzugehen. Auch Zweige und Blätter, ja selbst die Blüten derselben Pflanze sind saponinhaltig. Dasselbe fand Weil für Holz und Rinde der *Stewartia Pseudocamellia* aus Japan. Weitere Pflanzen mit saponinhaltigen Blättern derselben Pflanzenklasse sind nach Boorsma[8]) *Adinandra lamponga* Miqu., *Gordonia excelsa* Bl., *Laplacea subintegerrima* Miqu., *Pyrenaica serrata* Bl. var. *oidocarpa*, Boerl., endlich auch *Sauranja cauliflora* D. C. var. *crenulata* Boerl.

Quillajasäure.

$(C_{19}H_{30}O_{10})_2$ oder $(C_{18}H_{28}O_{10})_2$.

Benennung: Nachdem ich[9]) gefunden hatte, daß die Quillajarinde zwei Saponinsubstanzen enthält, gab ich der sauer reagierenden den Namen Quillajasäure.

Vorkommen: Neben einem neutralen Saponin findet sich unsere Säure in *Cortex Quillajae* von *Quillaja Saponaria* Mol., sowie wahrscheinlich auch von *Quillaja lancifolia* Don., von *Quillaja brasiliensis* Mart., von *Quillaja Sellowiona* Walp. und von *Quillaja smegmadermos* D. C.

Darstellung:[3]) Die konz. sauer reagierende wässerige Abkochung der zerkleinerten Rinde wird für 8 Tage in die Kälte gestellt, wobei sich ein aus einem braunen Pulver und aus Calciumoxalatkrystallen bestehender Niederschlag bildet, von dem man die darüberstehende Flüssigkeit klar abgießen kann. Man neutralisiert diese mit Natriumcarbonat genau und versetzt im Überschuß mit neutralem Bleiacetat, wobei sich ein reichlicher Niederschlag bildet. Nachdem dieser sich fest abgesetzt hat, wird die darüberstehende Flüssigkeit

---

[1]) Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19**, 351 [1909].

[2]) Boorsma, Über den saponinartigen Bestandteil der Assamteesamen. Diss. Utrecht 1891 (holländisch).

[3]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 240 [1887].

[4]) Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19**, 348 [1909].

[5]) Weil, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung. Diss. Straßburg 1901, S. 26.

[6]) Katzujama, Archiv d. Pharmazie, 3. Reihe, **213**, 334 [1878]. — Mac Callum, Pharmac. Journ. **14**, 21 [1883]. — Holmes, Justs botan. Jahresber. **1895**, II, 390. — M. Greshoff, Apoth.-Ztg. **1893**, Nr. 95, 589.

[7]) Weil, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen. Diss. Straßburg 1901, S. 30.

[8]) Boorsma, Bulletin de l'Instit. bot. de Buitenzorg **21**, 3 [1904].

[9]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 233 [1887].

entfernt, der Niederschlag nochmals mit Bleiacetatlösung aufgerührt und nach neuem Absetzen auf einem Filter gesammelt und mit Bleiacetatwasser gewaschen. Nachdem dies abgetropft ist, wird das Waschen mit Alkohol fortgesetzt, bis der abtropfende Alkohol beim Verdunsten keinen Rückstand mehr gibt. Der Niederschlag nimmt dabei allmählich pulverige Beschaffenheit an. Dieses Pulver wird in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Um das Absetzen des Schwefelbleis, welches spontan nur sehr unvollkommen erfolgt, zu befördern, setzt man portionsweise Alkohol zu. Alsdann filtriert man und kocht den Bleisulfidniederschlag, welcher reichlich Quillajasäure adsorbiert enthält, mehrmals mit Alkohol aus. Die heiß filtrierten Abkochungen vereinigt man mit dem zum Sirup eingeengten und nochmals mit Schwefelwasserstoff durchströmten wässerigen Filtrate, filtriert ev. nochmals und dunstet zur Trockne ein. Nun nimmt man mit heißem abs. Alkohol auf, wobei gefärbte Massen ungelöst bleiben. Die klare Lösung wird, falls sie noch gelb gefärbt ist, noch heiß mit der zwei- bis vierfachen Menge Chloroform versetzt und geschüttelt, wobei die letzten Verunreinigungen sich an den Wänden fest absetzen. Die abgegossene, jetzt fast farblose Lösung läßt nach dem Abkühlen auf Zusatz eines Überschusses von Äther die Quillajasäure in Form voluminöser weißer Flocken ausfallen, die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden und dann leicht zu einem feinen allerdings nicht ganz weißem Pulver sich zerreiben lassen.

Eigenschaften: Die Quillajasäure und ihre Alkalisalze sind sehr hygroskopisch und geben das letzte Wasser erst beim Trocknen im heißen Vakuum ab. Die käufliche Quillajasäure ist stets bräunlich gefärbt und reichlich aschehaltig. Durch Umreinigen läßt sich jedoch die Aschenmenge auf unter 0,5% herabdrücken. Die letzten Reste von Asche zu entfernen, gelang weder mir noch P. Hoffmann[1]). Die Reaktion der Quillajasäure ist deutlich sauer, jedoch wird aus Carbonaten durch unsere Säure keine Kohlensäure ausgetrieben; sie enthält eben kein Carboxyl. Der Staub der Säure erregt Niesen und macht Bindehautentzündung; die Lösung in Wasser schmeckt nachhaltig kratzend und erregt Räuspern. Selbst sehr verdünnte wässerige Lösungen schäumen beim Schütteln. In Alkohol löst sich die Säure ebenfalls, aber diese Lösungen schäumen nicht. Bleiacetat und Barythydrat fällen die Säure aus wässerigen und aus alkoholischen Lösungen aus. In der Hitze wirkt Barythydrat wie auf alle Saponine schädigend ein. Ammonsulfat wirkt, wie ich[2]) fand, auf wässerige Lösungen der Quillajasäure ebenfalls fällend. Es bildet sich dabei keine Verbindung, sondern es handelt sich lediglich um ein Aussalzen. In Methyl- und in Isobutylalkohol ist die Säure löslich; mit letzterem kann sie aus wässeriger mit Neutralsalzen stark angereicherter Lösung ausgeschüttelt werden. In alkoholfreiem Chloroform und in Äther ist sie unlöslich. Durch Pergamentpapier ist sie nur wenig dialysierbar. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Quillajasäure auf dem Uhrglase vom Rande her schön dunkelrot. Die käuflichen Präparate geben ferner mit Millons Reagens eine intensive Rotfärbung. Löst man ein derartiges Präparat in Alkohol, setzt Äther zu, bis die Säure völlig ausgefallen ist, und verdunstet den Äther, so gibt dieser Rückstand die Millonsche Reaktion, während die ausgefällte Quillajasäure sie um so weniger gibt, je mehr man sie mit Äther wäscht. Auf Fehlingsche Lösung wirkt Quillajasäure bei vorsichtigem Erwärmen nicht reduzierend ein, wohl aber auf Goldchlorid, auf ammoniakalische Silbernitratlösung und auf ein Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid.

Zusammensetzung: Ich[3]) fand für von mir dargestellte Quillajasäure im Mittel 54,31% C und 7,07% H. Die von E. Merck dargestellte ergab 54,55% C und 7,0% H. Zu beiden paßt die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$; sie verlangt 54,51% C und 7,23% H. N. Kruskal[4]) fand 55,46% C und 7,34% H für von ihm dargestellte und 55,52% C und 7,46% H für eine von E. Merck dargestellte Quillajasäure. Die Firma E. Merck selbst fand 55,49% C und 7,26% H für ihr Präparat der Quillajasäure. P. Hoffmann[5]) fand 53,48% C und 7,19% H. Die Werte Kruskals für Kohlenstoff liegen also etwas höher und die von Hoffmann etwas tiefer. Da Hoffmann auf meine Veranlassung eine die Millonsche Reaktion gebende Verunreinigung, welche ich und Kruskal nicht genügend beseitigt hatten, aus seinem Präparate durch vielmaliges Umfällen beseitigt hatte, sind seine Werte insofern zu bevorzugen. Für meine Werte dagegen spricht, daß ein nach ganz anderer Methode dargestelltes Quillajasaponin von

---

[1]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2724 [1903].
[2]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 23.
[3]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 247 [1887].
[4]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **6**, 30 [1891].
[5]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2725 [1903].

Ed. Stütz[1]) 54,6—54,9% C und 7,3—7,5% H. ergab. Eine nach meinen Angaben dargestellte zweite Probe der Merckschen Quillajasäure ergab ebenfalls 54,5—54,6% C und 6,9—7,1% H. Hoffmann bringt drei Formeln für seine Werte in Vorschlag. Am ungezwungensten scheint mir von diesen $C_{18}H_{28}O_{10}$ zu sein, die 53,43% C und 6,98% H verlangt. Die von Hoffmann ausgeführte einzige Bestimmung des Molekulargewichts (nach der Raoultschen Methode) ergab 732, während vorstehende Formel 404 hat; mithin ist die Formel zu verdoppeln und lautet $C_{36}H_{56}O_{20}$. Auch für die von mir gefundene Formel ist mit Rücksicht auf die noch zu erwähnenden Spaltungsprodukte mindestens eine Verdoppelung notwendig, so daß sie also $C_{38}H_{60}O_{20}$ lautet. Dazu stimmt, daß Stütz[2]) für die Barytverbindung die Formel $C_{38}H_{60}O_{20} + Ba(OH)_2$ ermittelt hat. Da Stütz[3]) auch für die aus der Acetylverbindung regenerierte Substanz die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ bzw. ein Multiplum dieser wiederfand, dürften zurzeit beide Formeln der Quillajasäure, nämlich $C_{36}H_{56}O_{20}$ und $C_{38}H_{60}O_{20}$, als gleichberechtigt gelten können. Natürlich kann auch ein Gemisch beider vorliegen.

Spaltungsprodukte: Beim offnen Zerkochen der Quillajasäure erhielten alle Untersucher ein sog. **Anfangssapogenin.** Die ersten 13 Analysen desselben stammen von Hoffmann[4]) und beziehen sich auf vier verschiedene Präparate. Die Ergebnisse ordnet er selbst in vier Gruppen:

I	C = 65,45	H = 8,07	O = 26,48
II	C = 65,91	H = 8,27	O = 25,82
III	C = 66,45	H = 8,55	O = 25,00
IV	C = 63,36	H = 7,77	O = 28,87

Weitere Analysen stammen von Brandl[5]). Er fand für das von ihm selbst dargestellte Quillajasäuresapogenin

C = 64,83 H = 8,66 O = 26,51.

Er bezieht diese Werte auf die Formel $C_{33}H_{52}O_{10}$, welche verlangt

C = 65,13 H = 8,55 O = 26,32.

Er berechnet den Durchschnitt von 2 Analysen Hoffmanns zu

C = 65,91 H = 8,27 O = 25,82.

Wie man sieht, ist eine genügende Übereinstimmung der Analysen Hoffmanns mit denen von Brandl vorhanden. Brandl bestimmte zu seiner Formel, welche die Molekulargröße 608 hat, auch das Molekulargewicht und fand nach der Siedemethode unter Anwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel 561. Brandls Formel hat noch aus einem andern Grunde viel Wahrscheinlichkeit für sich; sie ist nämlich identisch mit der des später zu besprechenden Sapogenins aus Quillajasapotoxin[6]). Die prozentischen Werte des Quillajasäuresapogenins von Hoffmann und von Brandl stehen den von Halberkann ermittelten, oben besprochenen Werten für das Anfangssapogenin aus Assamin so nahe, daß wir ein Recht haben, auch das in Rede stehende Sapogenin der Quillajasäure für ein Anfangssapogenin zu erklären. Das dazugehörige Endsaponin der Quillajasäure ist bis jetzt nicht bekannt; es unterliegt aber kaum irgendwelchem Zweifel, daß es mit dem des Quillajasapotoxins identisch sein wird. Wir werden dies später zu besprechen haben. Die neben Sapogenin bei der Spaltung der Quillajasäure entstehenden Zucker wurden als **Galaktose** und **Pentose** erkannt. Die Menge der Galaktose beträgt nach Hoffmann 29,25%. Die Menge der Pentose wurde nicht bestimmt. Die Menge des Sapogenins beträgt nach meinen Spaltungen 33,30%, nach denen von Hoffmann 32,17%.

Derivate: Wir dürfen wohl die von Stütz[7]) aus seinem Quillajasaponin hergestellten Derivate hier anführen. Des **quillajasauren Bariums** wurde schon vorhin Erwähnung getan. Stütz faßt es nicht als Salz auf, da nach seiner Analyse kein Wasserstoff durch Ba ersetzt wird. Für das **quillajasaure Calcium** entwickelt er die Formel $5\,C_{19}H_{30}O_{10} + Ca(OH)_2$. In dieser Form ist nach ihm die Quillajasäure in der Rinde der Droge vorhanden. Es liefert bei der Analyse 52,7% C, 7,0% H, 1,9% Ca und 38,4% O. Um die Anzahl der in der Quillaja-

1) Stütz, Liebigs Annalen **218**, 231 [1883].
2) Stütz, Liebigs Annalen **218**, 244 [1883].
3) Stütz, Liebigs Annalen **218**, 255 [1883].
4) Hoffmann, Ber. d. Deutschen chem. Ges. **36**, 2727 [1903].
5) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 260 [1906].
6) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 262 [1906].
7) Stütz, Liebigs Annalen **218**, 244 [1883].

säure enthaltenen alkoholischen Hydroxyle festzustellen, wurde erstens die Substanz mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Zweitens wurde das Liebermannsche Verfahren der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium angewandt und drittens auch die von Franchimont angegebene Methode, welche sich auf die Verwendung von Chlorzink als wasserentziehendes Mittel gründet. Schon das erste Verfahren lieferte ein brauchbares Resultat, wofern die Einwirkung lange genug fortgesetzt wurde, nämlich den **Quillajasäurepentaacetylester** $C_{19}H_{25}(C_2H_3O)_5O_{10}$; bei kürzerer Einwirkung entstand der **Quillajasäuretetraacetylester** $C_{19}H_{26}(C_2H_3O)_4O_{10}$.

Berechnet für ersteren:	55,4% C,	6,4% H,	38,2% O,	47,8% $C_2H_4O_2$.
Gefunden für ersteren:	55,5% C,	6,7% H,		48,4% $C_2H_4O_2$.
Berechnet für letzteren:	55,3% C,	6,5% H,	38,2% O,	40,9% $C_2H_4O_2$.
Gefunden für letzteren:	55,0% C,	6,0% H,		40,8% $C_2H_4O_2$.

Der nach der zweiten Methode gewonnene Pentaacetylester war mit dem nach der ersten Methode gewonnenen identisch. Die dritte Methode lieferte $C_{19}H_{25}(C_2H_3O)_5O_9(OC_2H_3O)_2$, d. h. eine essigsäurereichere Substanz:

Berechnet	54,2% C,	6,3% H,	39,5% O,	57,5% $C_2H_4O_2$.
Gefunden	54,6% C,	6,4% H,		58,9% $C_2H_4O_2$.

Wir müssen diese Substanz nach Stütz bezeichnen als **Quillajasäurepentaacetylester-Diessigsäureanhydrid.** Bei etwas längerer Einwirkung entstand der **Pentaacetylester-Tetraessigsäureanhydrid.** Schmelzp. 82—85° C.

Berechnet für $C_{19}H_{25}(C_2H_3O)_5O_8(OC_2H_3O)_4$ wurde	53,4% C,	6,2% H,	40,4% O,	64,9% $C_2H_4O_2$.
Gefunden	53,4% C,	6,2% H,		64,5% $C_2H_4O_2$.

Beim Kochen mit Buttersäureanhydrid entstand der **Quillajasäure-Tetrabutyrylester** $C_{19}H_{26}(C_4H_7O)_4O_{10}$.

Berechnet	60,2% C,	7,7% H,	32,1% O,	50,4% $C_4H_8O_2$.
Gefunden	60,0% C,	7,8% H,		50,9% $C_4H_8O_2$.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Quillajasäuresapogenin erhielt Hoffmann[1]) eine **gelbe, wenig bittere,** bei 197° sinternde **Substanz,** die sich sehr gut in Essigester und in Alkohol, aber nicht in Wasser, Benzol und Petroläther löst. In Äther und Aceton ist sie weniger löslich als in Alkohol. Sie entspricht der Formel $C_{21}H_{27}N_2O_6$. Hoffmann selbst schließt daraus, daß seine von mir nicht erwähnte Formel für Sapogenin $C_{18}H_{27}O_6$ unmöglich ist, da sie ein zu kleines Molekül annimmt. Bei Einwirkung von konz. Salpetersäure auf das Sapogenin der Quillajasäure erhielt Hoffmann neben Oxalsäure eine schön **gelbe, intensiv bittere Substanz** von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie bei der vorigen Substanz. Der Stickstoffgehalt dieser Verbindung war aber doppelt so groß als bei der vorigen.

Verhalten im Organismus; Wirkung: Quillajasaures Natrium wirkt bei stärkerer Konzentration, wie ich[2]) fand, entzündungerregend auf die Schleimhäute bei lokalem Kontakt, lähmt die Flimmerbewegung und tötet alle isolierten Gewebselemente wie Muskelzellen, Nervenzellen, Drüsenzellen, Wanderzellen usw. ab. Das Bindegewebe wird ganz besonders stark verändert und quillt dabei auf. Die roten Blutkörperchen werden noch bei großer Verdünnung des Giftes ihres Farbstoffes beraubt. Blutserum wirkt infolge seines Cholesteringehaltes schützend, indem sich ein ungiftiges Cholesterid bildet. Bei Einspritzung des quillajasauren Natriums ins Blut kommt es zu blutigen Durchfällen, Erbrechen, Zuckungen, Konvulsionen, Somnolenz. Die Sektion ergibt hämorrhagische Gastroenteritis, falls die Dosis überletal war, bei der eben letalen, d. h. bei 0,9 mg pro Kilogramm Körpergewicht aber gar nichts. Bei subcutaner Einspritzung erfolgt ödematös-hämorrhagische Infiltration des Unterhautzellgewebes und bei größeren Dosen Nekrose. Eine Resorption findet nur sehr langsam und unvollkommen statt. Innerlich wird von Pflanzenfressern die 500fache Menge der vom Blute aus letalen Dose gut überstanden. Im Kot konnte ich kein wirksames Saponin wiederfinden. Bei Fleischfressern machen größere innere Dosen Nausea und Erbrechen.

Anwendung: wie bei Quillajasapotoxin.

---

[1]) Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2729 [1903].

[2]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 263 [1887].

Quillajasapotoxin.

$(C_{17}H_{26}O_{10})_4 = C_{68}H_{104}O_{40}$.

Benennung: Ich habe der in Rede stehenden Substanz zunächst nur den Namen Sapotoxin[1]) gegeben. Später, als Isomere dazu aus verschiedenen Pflanzen von mir und meinen Schülern dargestellt worden waren, erwies sich der Zusatz Quillajasapotoxin[2]) als nötig. Das Wort Sapotoxin soll andeuten, daß diese Substanz die giftigere der beiden Quillajasaponinsubstanzen ist. Francis und Brickdale[3]) behaupten, in der Nomenklatur der Saponine herrsche „Konfusion", indem O. Schmiedeberg[4]) die ganze Klasse der Saponine Sapotoxine nenne und unter dem Namen Saponine die hydrolytischen Spaltungsprodukte verstehe. Andere Autoren könnten sich nicht entschließen, diesem Vorschlage Folge zu leisten. Ich glaube, daß die im vorliegenden Handlexikon von mir benutzte Nomenklatur logisch richtig ist und, falls sie von anderen ebenso benutzt werden wird, jede Konfusion ausschließt.

Vorkommen: Das Quillajasapotoxin findet sich genau in denselben Teilen der Quillajarinde, wo die Quillajasäure ihren Sitz hat. Das Gemisch beider bildet in der lebenden Rinde eine gummiarabicumartige dicke Gallerte; in der getrockneten findet es sich in Schollen und Klumpen, sowie als Inhalt der Parenchymzellen. Die Menge dieses Rohsaponins kann in guter Ware 9% der Droge betragen. Es enthält doppelt soviel Sapotoxin als Quillajasäure.

Darstellung:[5]) Das oben erwähnte Filtrat der neutralen Bleiacetatfällung wird mit basischem Bleiacetat im Überschuß ausgefällt, und dieser Niederschlag analog dem neutralen Bleiacetatniederschlag zerlegt.

Eigenschaften: Das Quillajasapotoxin gleicht im allgemeinen der Quillajasäure. Die Unterschiede sind folgende: 1. Reaktion nicht sauer, sondern neutral. 2. Farbe schneeweiß, während die Quillajasäure meist einen Stich ins Gelbliche oder Bräunliche hat. 3. Ammonsulfat fällt aus der Lösung eines Gemisches beider Substanzen leicht die Quillajasäure[7]), aber nicht das Sapotoxin. Sättigung mit dem Salz ist zu dieser Fällung keineswegs nötig. 4. Neutrales Bleiacetat fällt aus der Lösung eines Gemisches beider Substanzen ebenfalls nur die Quillajasäure, während Bleiessig beide fällt. 5. In kaltem starken Alkohol ist die Quillajasäure leichter löslich als das Sapotoxin. 6. Bei der Spaltung liefert die Quillajasäure nach Kruskal[6]) im Durchschnitt 33,95%, nach meinen Spaltungen 33,30%, nach denen von Hoffmann 32,17%, das Sapotoxin aber stets unter 30% Sapogenin. 7. Wie schon aus diesen verschiedenen Mengen von Sapogenin hervorgeht, ist auch die chemische Formel und die Molekulargröße beider Substanzen verschieden. Betreffs aller übrigen Eigenschaften sei auf das bei Quillajasäure Gesagte verwiesen.

Zusammensetzung: Aus dem verschiedenen Verhalten gegen Ammonsulfat glaubte ich[7]) schließen zu dürfen, daß das Molekül der Quillajasäure wesentlich größer ist als das des Sapotoxins. Meine eigenen Elementaranalysen von im heißen Vakuum getrockneter Substanz ergaben im Durchschnitt 52,12% C und 6,89% H. Ein von E. Merck dargestelltes Präparat ergab 52,10% C und 7,31% H. Sie stimmen zu der Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$, welche 52,31% C und 6,67% H verlangt. Spätere mit nur im kalten Vakuum getrockneten Präparaten von Kruskal[8]) ausgeführte Elementaranalysen ergaben C = 49,96% und H = 6,76%, d. h. sie ergaben die Formel $C_{17}H_{28}O_{11}$, welche 50,00% C und 6,87% H verlangt. Diese Formel glaubten wir mit Rücksicht auf die allgemeine Saponinformel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ als $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$ deuten zu dürfen, namentlich da Kruskal die Substanz nicht im heißen Vakuum getrocknet hatte. In der Tat konnte v. Schulz[2]) bei energischem Trocknen wieder Werte der Elementaranalyse erhalten, welche eher zu der Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ stimmten. Die Molekulargewichtsbestimmung mittels der Raoultschen Gefriermethode ergab die Zahl 1600, woraus hervorgeht, daß die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$, deren Molekulargröße 380 ist, zu vervierfachen ist und also $C_{68}H_{104}O_{40}$

---

[1]) Kobert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 241 [1887].
[2]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **14**, 86 [1896].
[3]) Francis Francis u. Fortescue Brickdale, The chemical basis of Pharmacology. London 1908. S. 330.
[4]) Schmiedeberg, Grundriß der Pharmakologie. 6. Aufl. Leipzig 1909. S. 313.
[5]) Pacharukow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **1**, 4 [1888].
[6]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **6**, 38 [1891].
[7]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 22.
[8]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **6**, 26 [1891].

lautet. Aus dieser Formel möchte ich schließen, daß auch das Molekül der Quillajasäure noch größer ist, als die von mir angegebenen Formeln besagen.

Spaltungsprodukte: Qualitativ scheint das Sapotoxin dieselben Spaltungsprodukte zu liefern wie die Quillajasäure. Brandl[1]) hat die Identität des Quillajasäuresapogenins und des Sapotoxinsapogenins durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften und des Molekulargewichtes nachgewiesen. Gemeint ist in beiden Fällen ein relativ leicht abspaltbares **Anfangssapogenin** $C_{33}H_{52}O_{10}$. Ein weit kohlenstoffreicheres konnte W. v. Schulz[2]) durch dreimaliges Erhitzen des gewöhnlichen Sapogenins aus Quillajasapotoxin mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre im Schießofen darstellen. Es entspricht der Formel $C_{14}H_{22}O_2$ und dürfte als ein **Endsapogenin** anzusehen sein, für das O. Hesse[3]) den Namen **Sapogenol** vorgeschlagen hat. Dem Sapogenol aus Quillajasapotoxin schließt sich mit der gleichen Formel ein von v. Schulz aus dem Saporubrin dargestelltes an. Schon viel früher hat Rochleder[4]) ein damit wohl identisches Sapogenol von der Formel $C_{14}H_{22}O_2$ aus dem Saponin der weißen Seifenwurzel dargestellt. Die Menge des Sapogenins beträgt bei der Sapotoxinspaltung nach v. Schulz[5]) viel weniger als bei der Quillajasäurespaltung, nämlich für ein von mir selbst hergestelltes Präparat nur 27,67%. Für ein wohl nicht ganz von Quillajasäure befreites Handelspräparat wurden über 29% gefunden. Eine Isolierung und quantitative Bestimmung der Zucker aus dem Sapotoxin wurde bisher noch nicht exakt ausgeführt, jedoch liegt **Galaktose** und eine **Pentose** vor. E. Schmidt[6]) hat aus einem Präparate, welches er als Saponin der Quillajarinde bezeichnet, und das vermutlich Sapotoxin war, nach der Spaltung Galaktose in Krystallen darstellen und durch die Schleimsäurereaktion charakterisieren können. Die Pentose vermochte er nicht näher zu charakterisieren.

Derivate: **Sapotoxinblei** und **Sapotoxinbarium** sind in Wasser unlöslich, falls das Wasser etwas Bleiessig bzw. Bariumhydroxyd enthält. Ein **Sapotoxincholesterid** wurde von mir[7]) dargestellt. Klare wässerige Lösungen liefert es nur bei unter 1 : 100; konzentriertere sind gummiartig zäh und opalescent. Alkohol ruft schon in 1 proz. Lösungen weiße Niederschläge hervor; das gleiche gilt von Ammonsulfat. Auch ein **Sapotoxinlecithid** konnte ich[8]) darstellen. Im Gegensatz zum Cholesterid besitzt es ungeminderte Giftigkeit.

Die **Derivate** des Sapotoxinsapogenins sind identisch mit denen des Quillajasäuresapogenins.

Verhalten im Organismus; Wirkung: Das Quillajasapotoxin wirkt doppelt so stark als die Quillajasäure, während die Art der Wirkung bei beiden Substanzen dieselbe ist.

Anwendung: Ein Gemisch beider Substanzen, wie die Quillajarinde sie enthält, dient in kleinen Mengen als Schleimhautreizmittel und findet als solches Verwendung in Form von Zahnpulverzusatz, von Zahntinkturen, Nasenspülmitteln, Gurgelmitteln und expektorierenden Arzneien.

Anhang: Bis jetzt ist die Gattung Quillaja der einzige Vertreter der Saponinpflanzen in der großen Familie der Rosaceae. Von anderen Arten kommt nach G. Meillère[9]) nur noch *Quillaja smegmadermos* B. C. in Betracht. Wie ich oben schon anführte, halte ich auch 3 andere Arten für saponinhaltig. Ob das Glykosid Villosin[10]) von *Rubus villosus* Ait. und das Glykosid Gillenin[11]) aus verschiedenen Gilleniaarten, wie z. B. aus *Gillenia stipulacea* Nutt., den Saponinen verwandt sind, ist ungenügend erforscht.

Agrostemmasäure.

$(C_{19}H_{30}O_{10})_6 = C_{114}H_{180}O_{60}$.

Benennung: Das Wort Agrostemmasäure ist von dem Entdecker dieser Substanz, J. Brandl[12]), in Analogie zu Quillajasäure gebildet worden.

---

1) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 262 [1906].
2) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat **14**, 92 [1896].
3) Hesse, Liebigs Annalen **261**, 373 [1891].
4) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad., mathem.-naturw. Klasse **56**, 97 [1867].
5) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. von Kobert **14**, 88 [1896].
6) Schmidt, Apoth.-Ztg. **1906**, 805.
7) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 51.
8) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 50.
9) Meillère, Bulletin de la Soc. chim. **1901**, 141.
10) Krauss, Amer. Journ. of Pharmacy **1889**, 605; **1890**, 161. — Harms, ebenda **1894**, 580.
11) Curry, Amer. Journ. of Pharmacy **1892**, 513. — White, ebenda **1892**, 121.
12) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 246 [1908].

Vorkommen: Unsere Säure findet sich gemischt mit Agrostemmasapotoxin in den Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* L. (Caryophyllaceae), und zwar nur im Embryo- und den Keimlappen, aber nicht in dem im Zentrum der Samen liegenden Mehlkern. Das Gemisch beider Saponinsubstanzen ist amorph.

Darstellung: Zerquetschte oder grob gepulverte Kornradensamen werden nach dem Perkolationsverfahren mit Äther entfettet und dann mit Alkohol von 70 Volumprozent erschöpft und der filtrierte Auszug eingedampft. Der Verdunstungsrückstand wird mit abs. Alkohol angerührt, wobei das Agrostemmasapotoxin ungelöst bleibt und auf einem Filter gesammelt und erst mit Alkohol, zuletzt mit Alkoholäther gewaschen wird. Filtrat und Waschwasser eingedunstet enthalten einen Teil der Agrostemmasäure. Ein anderer und zwar weit reinerer haftet nach Brandl[1]) an dem Agrostemmasapotoxin des Alkoholniederschlags. Aus der wässerigen Lösung beider Portionen kann nach dem Kobertschen Verfahren die Agrostemmasäure als Bleisalz mittels neutralem Bleiacetat ausgefällt werden. Nach wiederholtem Waschen dieses Niederschlages mit bleiacetathaltigem Wasser wird er abgepreßt, in destilliertem Wasser suspendiert und mittels Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Zusatz von Alkohol, der das Absetzen des Schwefelbleis erleichtert, wird filtriert, das Schwefelblei nochmals mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate werden zum dicken Sirup eingeengt. Dieser Sirup wird nach Brandl[2]) noch heiß mit so viel abs. kalten Alkohol verrührt, bis sich die Agrostemmasäure unlöslich abgeschieden hat. Zur weiteren Reinigung wird die vom Alkohol befreite Agrostemmasäure in der sechsfachen Menge heißem Methylalkohol gelöst und filtriert. Diese Lösung bleibt auch beim Abkühlen fast klar, läßt aber auf Zusatz der vierfachen Menge abs. Alkohol die Hauptmenge der Säure ausfallen. Dieser Niederschlag, erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und zuletzt auf Tonplatten im Vakuum getrocknet, bildet die reine Agrostemmasäure. Sie bildet 6—7% des Rohsapotoxins.

Eigenschaften: Sie ist von hellbrauner Farbe; ihre wässerige Lösung ist fast farblos und reagiert für Lackmus sauer. Neutrales Bleiacetat wirkt langsam fällend, konz. heiße Barythydratlösung sofort fällend. Beide Niederschläge bilden weiße Pulver. Konz. Schwefelsäure löst die Agrostemmasäure erst gelb und dann rot. Die rote Lösung zeigt nach Brandl[1]) ein bei E liegendes Absorptionsband. Salpetersäure löst sie mit gelbroter Farbe. Ammoniak und Eisenchlorid rufen in ihren wässerigen Lösungen eine gelbe Farbe hervor. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen durch Agrostemmasäure reduziert, Kaliumpermanganat in alkalischer kalter Lösung sofort entfärbt; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Auf dem Platinblech entwickelt die Säure beim Verbrennen ein rußig brennendes Gas und hinterläßt fast keinen Rückstand. Für die Schleimhäute wirkt der Staub der Säure reizend. Die wässerige Lösung schäumt und schmeckt unangenehm kratzend.

Zusammensetzung: Brandl[1]) hat sowohl Elementaranalysen als Molekulargewichtsbestimmungen gemacht. Verlangt für die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ 54,51% C und 7,23% H; gefunden im Mittel 54,23% C und 7,44% H. Auf irgendwelche Formel hat Brandl seine Werte nicht umgerechnet. Ich glaube aber, daß $(C_{19}H_{30}O_{10})_6 = C_{114}H_{180}O_{60}$ am besten zu seinen Bestimmungen paßt. Diese Formel hat die Molekülgröße 2508, während der Durchschnitt seiner drei Bestimmungen 2565 ergibt. Mit Rücksicht auf diese Molekülgröße wird es wahrscheinlich, daß auch für die sehr ähnliche Quillajasäure die Molekülgröße größer angesetzt werden muß, als die einzige bis jetzt vorliegende Bestimmung ergibt.

Spaltungsprodukte: Spaltung im gesättigten Kochsalzbade mit 4proz. Schwefelsäure lieferte bei 2stündigem Kochen 38,1% der angewandten Substanz an **Agrostemmasäure-sapogenin,** ferner eine noch **ununtersuchte Säure** und endlich **Glucose, Galaktose** sowie wahrscheinlich auch **Arabinose**[3]). Mittels Titration ließen sich 50,67% Zucker, gerechnet als Glucose, nachweisen, während das Agrostemmasapotoxin 51,92% ergab. Das rohe Sapogenin, wie es bei der Spaltung erhalten wird, ist zunächst dunkelbraun. Brandl[3]) reinigte es durch Lösen in Essigäther, wobei die aus einer andern noch unbekannten Substanz bestehende färbende Verunreinigung ungelöst bleibt. Beim Verdunsten des Essigäthers entsteht zunächst eine Gallerte und bei weiterem Trocknen ein gelbliches Pulver von reinem Sapogenin. Dieses läßt sich durch Lösen im 6fachen Gewicht Alkohol bei vorsichtigem Verdunsten als weißes Krystallmehl erhalten, für das die Formel $C_{35}H_{54}O_{10}$ ermittelt wurde. Gefunden 66,54% C und 8,65% H, berechnet 66,24% C und 8,52% H. Die Formel kann deshalb

[1]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 246 [1908].
[2]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 245 [1908].
[3]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 252 [1908].

als sicher angesehen werden, weil für das Sapogenin des Agrostemmasapotoxins dieselben Werte sowohl bei den Elementaranalysen als den Molekulargewichtsbestimmungen gefunden wurden. Es muß als ein **Anfangssapogenin** bezeichnet werden und steht dem der beiden Quillajasaponine $C_{33}H_{52}O_{10}$ vermutlich sehr nahe. Entsprechend dem sauren Charakter des Sapogenins läßt sich ein **Sapogeninkalium**[1]) in krystallisiertem Zustande darstellen, wenn man Sapogenin mit Kaliumcarbonat in verdünnter alkoholischer Lösung eindunstet. Es ist klar in Wasser löslich und reagiert auf rotes Lackmuspapier alkalisch, auf Curcumapapier aber nicht. Es gibt sofortige Fällung von Sapogeninmetallsalzen mit Bleiacetat, Silbernitrat, Bariumchlorid, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat. Mit Magnesiumsulfat entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Der mit Chlorcalcium entstehende Niederschlag löst sich wieder auf, solange noch überschüssiges Kalisalz vorhanden ist. Das Sapogeninkalium reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung, auch nicht beim Kochen. Es krystallisiert mit Krystallwasser oder -alkohol. Der Kaliumgehalt beträgt 10,22% der lufttrocknen und 11,47% der bei 110° getrockneten Substanz. Auch ein krystallinisches **Sapogeninnatrium**[2]) läßt sich darstellen. Aus Sapogeninkalium und Methyljodid ließ sich **Monomethylsapogeninkalium**[3]) von der Formel $C_{36}H_{55}O_{10}K$ mit 5,68% Kalium gewinnen. Es ist schneeweiß und krystallisiert in feinen Stäbchen. In abs. Alkohol ist es im Gegensatz zum Sapogenin sehr schwer löslich; in verdünntem Alkohol ist es leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Es quillt aber, mit Wasser angerieben, zu einer schleimigen Masse auf. Auf Zusatz von Soda oder fixem Alkali zu dem in Wasser fein suspendierten Pulver tritt keine sofortige Lösung ein. Beim Erhitzen der trocknen Substanz auf 225° C zeigt sich Dunkelfärbung und Sintern; bei ca. 243° tritt Volumvermehrung und bei 245° C vollständige Zersetzung unter Gasbildung ein. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Sapogeninkalium ließ sich ein krystallinisches freies **Monomethylsapogenin,** ein **Di-** und ein **Hexamethylsapogenin** herstellen. Die Elementaranalyse ergab für das Monomethylsapogenin[4]) 66,74% C und 9,02% H. Verlangt für $C_{35}H_{53}(CH_3)O_{10}$ 66,66% C und 8,64% H. Für Dimethylsapogenin ergab sich 66,88% C und 9,18% H. Verlangt für die Formel $C_{35}H_{52}(CH_3)_2O_{10}$ sind 67,07% C und 8,76% H. Das Hexamethylsapogenin[5]) wurde durch Kochen von Sapogenin, Methylalkohol und Dimethylsulfat dargestellt. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren von methylschwefelsaurem Kali wurde die Lösung in Wasser gegossen, 2 Tage damit hingestellt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz wurde dann in Äther gelöst, filtriert und das Filtrat verdampft. Der in Benzol gelöste Rückstand wurde mit Petroläther gefällt. So wurde die Substanz aschefrei erhalten. Die Analyse ergab 68,33% C und 9,45% H. Verlangt werden für ein Hexamethylsapogenin von der Formel $C_{35}H_{48}(CH_3)_6O_{10}$ 68,52% C und 9,19% H. Bei der Sapogeninschmelze mit Kaliumhydroxyd bei 160—175° entsteht nach Brandl[6]) unter starkem Aufblähen das in Wasser unlösliche **Kaliumsalz einer Sapogeninabbausäure.** Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und **die freie Säure,** d. h. das **Endsapogenin,** in viel Äther aufgenommen. Beim Einengen der Ätherlösung scheidet es sich in Form schöner Nadeln ab. Auch aus abs. Alkohol läßt es sich in Nadeln krystallisieren, während es aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen anschießt. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich jedoch in Soda. Es hat die Formel $(C_{15}H_{23}O_2)_2 = C_{30}H_{46}O_4$ und steht mithin dem Methylsapogenol $C_{15}H_{24}O_2$ sehr nahe. Auch sein **Dimethylester** $C_{30}H_{44}(CH_3)_2O_4$ ließ sich durch Behandeln der Säure mit methylalkoholischem Kali und Dimethylsulfat in der Hitze gewinnen. Er krystallisiert gut und schmilzt bei 231—232° C und löst sich ohne Veränderung in Eisessig, so daß die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden konnte, während diese bei der Säure selbst der Unlöslichkeit wegen unmöglich war.

Verhalten im Organismus: Wie es scheint, findet dieselbe Umwandlung der Agrostemmasäure statt, welche wir unten beim Agrostemmasapotoxin zu besprechen haben werden.

Wirkung: Auch in dieser Beziehung besteht ein analoges Verhalten wie beim Agrostemmasapotoxin. Nach Brandl[7]) bewirkt die Agrostemmasäure schon in einer Verdünnung von 1 : 10 000 binnen 2 Minuten Hämolyse und tötet nach intravenöser Injektion in Mengen

[1]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 256 [1906]; **59**, 252 [1908].
[2]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 257 [1906].
[3]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 257 [1906]; **59**, 252 [1908].
[4]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 253 [1908].
[5]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 255 [1908].
[6]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 256 [1908].
[7]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 258 [1908].

von 15 mg pro kg Kaninchen und nach subcutaner Applikation in Gaben von 30—50 mg pro kg Meerschweinchen. Die Symptome in vita und die Befunde nach dem Tode decken sich mit den für Agrostemmasapotoxim zu beschreibenden.

Agrostemmasapotoxin von Brandl.

$(C_{19}H_{30}O_{10})_4 = C_{76}H_{120}O_{40}$.

Benennung: Das Wort Agrostemmasapotoxin hat N. Kruskal[1]) für ein aus dem Kornradeasamen dargestelltes Isomeres des Quillajasapotoxins eingeführt, nachdem man vorher die für einheitlich gehaltene Giftsubstanz der Kornrade teils als Agrostemmin[2]), teils als Githagin[3]) bezeichnet hatte. Brandl übertrug den Namen Agrostemmasapotoxin auf die von ihm dargestellte Substanz, deren Formel mit der Substanz von Kruskal aber nicht identisch ist.

Vorkommen: Unser Sapotoxin findet sich neben Agrostemmasäure im Embryo und den Keimlappen der Kornradesamen. Die Tatsache, daß diese Samen zwei verschiedene Saponinsubstanzen enthalten, wurde erst von Brandl[4]) gefunden. Kruskal, welcher auf dem richtigen Wege war, beide Substanzen zu finden, hat zwar als erster eine Trennung beider ausgeführt, aber die Auskochung des Schwefelbleiniederschlags aus der neutralen Bleiacetatfällung unterlassen, wodurch ihm die Agrostemmasäure entging.

Darstellung: Man verfährt wie oben bei der Agrostemmasäure schon beschrieben wurde. Das Agrostemmasapotoxin findet sich im Filtrate der Fällung mit neutralem Bleiacetat und kann daraus quantitativ mittels Bleiessig niedergeschlagen werden. Diesen Weg der Darstellung haben sowohl Kruskal als Brandl[5]) eingeschlagen. Nach Abscheidung des Bleis mittels Schwefelwasserstoff wird das Sapotoxin zur Trockne eingedunstet und wiederholt mit abs. Alkohol energisch ausgekocht. Der aus dem heißen Filtrate sich beim Abkühlen abscheidende Teil beträgt nach Brandl 36% reinen Kornradensapotoxins; weitere 21% gehen überhaupt nicht in den abs. Alkohol über. Diese beiden Portionen bilden das in Alkohol schwer- bzw. unlösliche Sapotoxin, d. h. das eigentliche Sapotoxin von Brandl.

Zusammensetzung: Die Verarbeitung der alkoholischen Mutterlauge des Brandlschen Sapotoxins enthält nach diesem Autor noch 40% einer in Alkohol auch in der Kälte löslichen Saponinsubstanz[6]), deren Formel von ihm nicht festgestellt ist, deren Kohlenstoffgehalt aber niedriger zu sein scheint als der Kohlenstoffgehalt der in Alkohol unlöslichen Saponinsubstanz. Wenigstens wird es so am besten verständlich, daß nicht nur Kruskal, sondern auch vor ihm schon Th. Crawfurd[7]) und Natanson[8]), sowie auch K. Sänger[9]), welche den alkohollöslichen Körper mit analysierten, wesentlich niedrigere Kohlenstoffwerte bekamen als Christophsohn[10]) und als Brandl. Nachstehende Zusammenstellung zeigt dies in Prozenten:

Namen der Autoren	Natanson	Kruskal	Crawfurd	Sänger	Christophsohn	Brandls Agrostemmasäure	Brandls Agrostemmasapotoxin	Verlangt für $C_{19}H_{30}O_{10}$
C	49,85	49,98	50,72	51,82	54,45	54,33	54,23	54,51
H	7,40	7,02	7,44	7,30	8,36	7,45	7,23	7,23
O	43,75	43,00	42,84	40,88	37,19	38,22	38,54	38,26

[1]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hsg. v. Kobert, **6**, 106 [1891].
[2]) H. Schulze, Archiv d. Pharmazie **155**, 298 [1861]; **156**, 163 [1861].
[3]) Scharling, Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1831, 31. Mai; 1832, 31. Mai; 1849, Nr. 5—6, 96; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 351 [1850].
[4]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 245 [1906].
[5]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 248 [1906].
[6]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 249 [1906].
[7]) Crawfurd, Wittsteins Vierteljahrschr. **6**, 361; Chem. Centralbl. **1857**, 604.
[8]) Natanson, Über die Kornradesamen. Diss. St. Petersburg 1867 (russisch).
[9]) Sänger, Beiträge z. chem. Charakteristik der Samen der Kornrade usw. Diss. München 1904.
[10]) Christophsohn, Vergleichende Untersuchungen über das Saponin von Gips. Struthium, Saponaria off., der Quillajarinde und der reifen Samen von Agrostemma Githago. Diss. Dorpat 1874.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die von Brandl wohl bemerkte, aber nicht analysierte dritte Saponinsubstanz der Kornradesamen einen mindestens 4% niedrigeren Kohlenstoffgehalt haben dürfte, als die beiden von Brandl analysierten Stoffe, d. h. als die Agrostemmasäure und als das alkoholunlösliche Sapotoxin. Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Sapotoxins nach Raoult unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, ergab ein Molekulargewicht von 1810; dem Vierfachen des Molekulargewichtes der Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ entspricht die Zahl 1672. Somit scheint die Formel $(C_{19}H_{30}O_{10})_4$ begründet, während die der Agrostemmasäure $(C_{19}H_{30}O_{10})_6$ lautet. Die Elementaranalysen von Kruskal und von Natanson, welche mehr der dritten Substanz von Brandl, nämlich dem **Sapotoxin von Kruskal** entsprechen, lassen sich durch die Formel $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$ ausdrücken, welche 50,0% C und 6,87% H erfordert. Molekulargewichtsbestimmungen wurden nicht gemacht.

Eigenschaften: Das reine, nur 0,16% Asche enthaltende Agrostemmasapotoxin von Brandl ist ein braunstichiges stumpfgelbes Pulver, welches sich in abs. Alkohol kaum, in Wasser aber leicht löst und nur spurweise sauer reagiert. Mit Bleiacetat gibt es keine Trübung, mit Bleiessig eine weißlichgrüne und mit Barytwasser eine gelbliche Fällung. Das Pulver wird beim Reiben elektrisch. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die allmählich purpurrot wird und im Spektrum bei der E-Linie ein Absorptionsband zeigt. Salpetersäure löst gelbrot. Ammoniak färbt Sapotoxinlösung gelb, Eisenchlorid braunrot. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen durch Sapotoxim reduziert, Kaliumpermanganat in kalter alkalischer Lösung sofort entfärbt; Fehlingsche Lösung zeigt nach Brandl keine Reduktion. Beim Verbrennen auf Platinblech bläht Sapotoxin sich stark auf, entwickelt ein rußig brennendes Gas und hinterläßt so gut wie keinen Rückstand. In 2 proz. wässeriger Lösung dreht es im Zweidezimeterrohr die Ebene des polarisierten Lichtes 0,22° nach rechts.

Spaltungsprodukte und Derivate: Agrostemmasapotoxin und Agrostemmasäure zeigen qualitativ keine Verschiedenheiten der Spaltungsprodukte und der Derivate, so daß ich auf das oben bei der Agrostemmasäure Gesagte verweisen kann. Über das **Sapotoxincholesterid** wird unten gesprochen werden.

Verhalten im Organismus: Aus dem getrockneten Kote von Hunden, welche mit Sapotoxin gefüttert worden waren, konnten Brandl und Mayr[1]) nach vorherigem Auskochen mit Äther zum Zweck der Entfettung und der Abscheidung von Koprosterin mittels 40 proz. Alkohol kein unverändertes Sapotoxin abscheiden. Es war also quantitativ gespalten. Demgemäß wurde von neuem getrocknet und nun mit viel Essigäther extrahiert, der beim Verdunsten einen pulverigen Rückstand liefert. Er ließ sich aus Alkohol in weißen Krystallen gewinnen und lieferte bei der Analyse die Formel $C_{30}H_{46}O_4$, d. h. er war identisch mit dem oben (S. 171) erwähnten, aus der Kalischmelze des Sapogenins erhaltenen **Endsapogenin.** Beide Präparate krystallisieren in Kombination zweier prismatischer Formen, von denen die eine etwas größer ausgebildet ist. Das längere Prisma ist manchmal durch eine ganz schmale Pinakoidfläche abgestumpft. Auch der oben (S. 171) erwähnte Dimethylester ließ sich herstellen und lieferte die dafür erwarteten Analysenzahlen. Somit ist erwiesen, daß der Abbau der Saponinsubstanzen im Hundedarm in identischer Weise vor sich geht wie bei der Kalischmelze des Sapogenins. Im Organismus von Hühnern und Kaninchen scheinen dagegen die Saponinsubstanzen der Kornrade nach Brandl total zerlegt zu werden. Versuche mit Pepsinsalzsäure, Trypsin, Diastase und Ptyalin ergaben jedoch keine Spaltung.

Wirkung: Obwohl das Agrostemmasapotoxin von Brandl, wie wir sahen, anders zusammengesetzt ist als das von Kruskal analysierte, stimmen die Wirkungen beider Substanzen dennoch überein. Da nun auch Agrostemmasäure und Brandlsches Sapotoxin die gleichen Erscheinungen hervorrufen, so können wir sagen, daß die drei Saponinsubstanzen der Kornrade qualitativ gleich und wohl nur quantitativ etwas verschieden wirken, und zwar scheint dem Brandlschen Sapotoxin die stärkste Wirkung zuzukommen. Dieses wirkt noch bei einer Verdünnung von 1 : 50 000 auf verschiedene 1 proz. Blutarten nach Brandl[2]) hämolytisch, und zwar am schnellsten auf Meerschweinchenblut. Genauer ausgedrückt, handelt es sich um eine Schädigung der Mantelsubstanz der roten Blutkörperchen, wobei diese durchlässig werden[3]). Durch Behandeln mit Cholesterin ließ sich aus dem Sapotoxin ein Cholesterid herstellen, welches keine hämolytische und subcutan keine toxische Wirkung besaß. Die Lösung desselben in physiologischer Kochsalzlösung verhielt sich ähnlich wie die des von

---

[1]) Brandl u. Mayr, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 266 [1908].
[2]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 263 [1906].
[3]) Neumayer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 311 [1908].

mir aus Quillajasapotoxin dargestellten Cholesterids. Verdünnte Schwefelsäure bewirkte darin einen milchigen Niederschlag, der sich in Natronlauge wieder löste. Da der Kornradensamen etwas Cholesterin enthält, so kann ein Teil der darin enthaltenen Saponine im entgifteten Zustande vorhanden sein. Bei Reflexfröschen ruft Agrostemmasapotoxin schon in milligrammatischer Dose Lähmung des zur Injektion benutzten Hinterbeines hervor. In Sapotoxinlösung eingelegte Muskel- oder Nervenstücke sterben rasch ab. Bei intravenöser Injektion wirkten nach Brandl[1]) am Hunde noch 2,5 mg pro Kilogramm Körpergewicht letal, bei Kaninchen aber erst 15 mg pro Kilogramm. Ein Schwein starb 10 Stunden nach intravenöser Einverleibung von 12 mg pro Kilogramm. Die anatomischen Veränderungen, von denen fleckweise auftretende hämorrhagische Magendarmentzündung und salzige Quellung des Bindegewebes die wichtigsten sind, waren denen nach subcutaner Einverleibung gleichartig, nur kam im letzteren Fall noch hämorrhagische Entzündung der Injektionsstelle und ihrer Umgebung hinzu. Ferner wirkte die Einspritzung unter die Haut etwas schwächer und langsamer. Die Ähnlichkeit aller Befunde Brandls mit denen von mir nach Quillajasäure, mit denen von Pachorukow mit Quillajasapotoxin und mit denen von Kruskal mit seinem Agrostemmasapotoxin beschriebenen ist recht bemerkenswert. Für Katzen liegen Versuche von Brandl nicht vor; Kruskal[2]) fand bei dieser Tierart noch 1 mg Agrostemmasapotoxin pro Kilogramm Körpergewicht bei intravenöser Einverleibung tödlich. Über die Wirkungen des aus Agrostemmasapotoxin dargestellten Anfangssapogenins liegen nur von Brandl[3]) Versuche vor. Danach wirkt auch dieses auf Blut hämolytisch und bei intravenöser sowie subcutaner Einspritzung auf Kalt- und Warmblüter toxisch, nur muß die Dosis höher gegriffen werden. Ich konnte diese Ergebnisse durchaus bestätigen. Merkwürdig ist, daß die hämolytische Kraft der Sapogeninlösungen nach längerem Stehen der Lösung, die unter Zuhilfenahme von Natron carbonicum hergestellt worden war, wesentlich abnahm.

Anwendung: Agrostemmasamen werden, da sie 14,5% Eiweiß, 47,9% Kohlehydrate und 7,1% Fett enthalten, gern als Zusatz zur Nahrung, z. B. für Schweine und Geflügel, verwendet. Nach sorgfältigen Versuchen von Brandl[4]) erheischt diese Beimischung bei jungen Kälbern und Schweinen, welche von der reinen Milchnahrung entwöhnt werden sollen, sowie bei Tieren mit Verdauungsstörungen große Vorsicht, wofern man nicht das Radenmehl durch Rösten in eisernen Pfannen nach K. B. Lehmann und Mori[5]) entgiftet hat. Brandl stellt sich damit durchaus auf den Standpunkt, welchen ich[6]) in der landwirtschaftlichen Presse seit Jahrzehnten vertreten habe. Menschen sind gegen die Kornradensaponine noch weit empfindlicher als die Haustiere, wie Lehmann und Mori bewiesen haben. Relativ unempfindlich bei langsamer Steigerung der Dose scheint nur das Schwein werden zu können, das ja auch leicht die Knolle des Alpenveilchens mit Behagen zu fressen lernt.

Anhang: Außer Agrostemma Githago enthält nach Rosenthaler[7]) auch noch *Agrostemma coeli rosea* ein Saponin, und zwar in Wurzel, Kraut und Blüte. Auch bei der Kornrade fand dieser Autor die Blüten saponinhaltig. Von anderen in die Unterfamilie der Silenaceae, Gruppe der Lychnideae, gehörigen Saponinpflanzen nennt Rosenthaler *Silene procumbens* (Blüten und Kraut), *Silene vulgaris* Gke., *S. nutans* L., *S. viscosa* Pers., *S. virginica* L. und *S. Armeria* L. Weiter nennt er *Melandryum album* L. (Wurzel) und *Lychnis chalcedonica* L. (Wurzel, Kraut, Blüten). Kraut und Wurzel von *Lychnis flos cuculi* L. enthalten nach P. Süß[8]) ein als **Lychnidin** bezeichnetes Saponin, welches durch Auskochen mit 96 proz. Alkohol gewonnen und daraus durch Äther niedergeschlagen wurde. Die Ausbeute aus frischem Kraut betrug nur 0,2%. Trotzdem veranlaßte eine Abkochung dieses Krautes bei einem Patienten hämorrhagische Nephritis. Die Einspritzung des reinen Lychnidins unter die Haut von Meerschweinchen rief bei Versuchen von C. Wolf ebenfalls Nephritis sowie örtliche hämorrhagische Entzündung hervor. Innerlich waren kleine Dosen wirkungslos.

[1]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 270 [1906].
[2]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert, **6**, 128 [1891].
[3]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 277 [1906].
[4]) Brandl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **59**, 301 [1908].
[5]) Lehmann u. Mori, Archiv f. Hygiene **9**, 257 [1889].
[6]) Kobert, Pharmazeut. Post 1892, Okt. u. Nov.; Landwirtschaftliche Versuchsstationen **71**, 257 [1909].
[7]) Rosenthaler, Realenzykl. d. Pharmazie, 2. Aufl. **11**, 111 [1908].
[8]) Süß, Pharmaz. Ztg. **47**, 805 [1902]; Verh. d. Naturforscherver**s**. **1902**, II, 667.

Saporubrin.

$(C_{18}H_{28}O_{10})_4 = C_{72}H_{112}O_{40}$.

Benennung: Die in mehreren Büchern sich findende Angabe, daß die Saponinsubstanz der Saponaria rubra zuerst Schrader[1]), und zwar schon vor mehr als 100 Jahren, abgeschieden, und daß Buchholz[2]) sie mit dem Namen Saponin benannt habe, ist, wie ich schon S. 145—146 besprochen habe, nicht richtig. Eine chemische Reinigung der bis dahin nur extraktförmigen Extraktivsubstanz nahm vielmehr zuerst Overbeck[3]) vor. Christophsohn[4]) suchte seine Identität mit anderen Saponinsubstanzen zu beweisen, während W. v. Schulz[5]) umgekehrt für die Verschiedenheit dieses Saponins von anderen Saponinen Beweise beibrachte und daher auch den besonderen Namen Saporubrin dafür einführte.

Vorkommen: Das Saporubrin findet sich in der Rad. *Saponariae rubrae* von *Saponaria officinalis* L. (Caryophyllaceae). Vermutlich enthalten auch die Samen dieser Pflanze eine Saponinsubstanz.

Darstellung: Die eingeengten wässerigen Abkochungen der roten Seifenwurzel werden neutralisiert und mit neutralem Bleiacetat im Überschuß versetzt. Die voluminöse graubraune Fällung enthält kleine Mengen einer von mir[6]) gefundenen, als **Saporubrinsäure** zu benennenden sauren Saponinsubstanz, die auch mittels Ammonsulfat leicht fällbar ist, aber noch ungenügend untersucht ist. Das Filtrat dieser Fällung wird mit Bleiessig im Überschuß versetzt, wobei ein neuer voluminöser Niederschlag entsteht, der nach mehrfachem Waschen mit bleiessighaltigem Wasser abgepreßt, dann in destilliertem Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Abfiltrieren des schwarzen Niederschlags gelingt erst nach Zusatz von Alkohol. Das eingeengte Filtrat wird mit der alkoholischen Auskochung des Schwefelbleiniederschlags vereinigt und das Gemisch zum Sirup eingeengt. Der Sirup wird noch heiß mit 90proz. Alkohol versetzt und das Filtrat mit Äther gefällt. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz läßt sich zu einem lockeren, aber nicht ganz weißen Pulver zerreiben. Die Ausbeute der roten Seifenwurzel an Saporubrin beträgt 3,4% nach v. Schulz.

Zusammensetzung: Die ersten, welche unsere Substanz quantitativ analysierten, waren Overbeck[7]) und Bolley[8]). Ersterer fand 46,85% C und 7,4% H, letzterer 49,03% C und 6,6% H. Overbeck kam zu der Formel $C_{42}H_{38}O_{30}$; die von Bolley lautet: $C_{36}H_{28}O_{24}$. 30 Jahre später fand Schiaparelli[9]) 52,65% C und 7,36% H, welche zu der Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$ stimmen. Schon vor ihm hatte Christophsohn[4]) 54,17% C und 8,1% H gefunden, woraus er die Formel $C_{64}H_{116}O_{44}$ herleitet. W. v. Schulz[10]), welcher sieben Elementaranalysen ausführte, fand als Durchschnitt 53,54% C und 7,13% H, was durch die Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$ ausgedrückt wird. Diese würde das Molekulargewicht 404 haben; da aber nach der Raoultschen Gefriermethode 1680 gefunden wurde, ist die Zahl 404 zu vervierfachen (1616), und die Formel lautet $C_{72}H_{112}O_{40}$.

Eigenschaften: Das Saporubrin ist nach v. Schulz ein nicht ganz weißes und nicht ganz aschefreies Pulver. Das letzte halbe Prozent Asche wird auch bei wiederholter Umreinigung energisch zurückbehalten. Die Reaktion ist neutral, der Geschmack anfangs mild, dann nachträglich brennend und Kratzen im Halse erregend. Der Staub erregt Niesen und Brennen in der Nase; ins Auge geraten verursacht er Rötung und Tränenfluß. In Wasser löst sich Saporubrin in jedem Verhältnis; die Lösungen halten sich nicht lange. In verdünntem Alkohol ist es leicht löslich, in stärkerem in der Kälte schwerer und in absolutem nur sehr wenig. Aus der Lösung in heißem starken Alkohol fällt es beim Abkühlen zum größten Teil wieder aus. In Methylalkohol löst es sich nach v. Schulz 0,7proz., in Amylalkohol nur 0,03proz. In

---

1) Schrader, Gehlens allgem. Journ. d. Chemie **8**, 548 [1808].
2) Buchholz, Taschenbuch f. Scheidekünstler 1811.
3) Overbeck, Archiv d. Pharmazie **177**, 134 [1854].
4) Christophsohn, Vergleichende Untersuchungen über das Saponin der Gypsophila Struthium, der Saponaria off., der Quillajarinde und der Kornradesamen. Diss. Dorpat 1874.
5) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **14**, 82 [1896].
6) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 25.
7) Overbeck, Archiv d. Pharmazie **177**, 134 [1854].
8) Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 211 [1854].
9) Schiaparelli, Annali di Chim. appl. al Farm. ed Med. **77**, 65 [1884].
10) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **14**, 85 [1896].

Äther ist es unlöslich, ebenso in Chloroform, Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Die wässerigen Lösungen schäumen und halten ungelöste Substanzen in Suspension. Die Lösungen in Wasser bzw. in verdünntem Alkohol drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt $(\alpha)_D = -5{,}44°$ nach den Bestimmungen von v. Schulz[1]). Konz. Schwefelsäure löst anfangs rotbraun; beim Stehen an der Luft oder Zusatz eines Tropfens Wasser und mäßiges Erwärmen wird die Färbung rotviolett. Setzt man jetzt ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Die Lafonsche Reaktion mit Alkohol-Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung liefert beim Erwärmen eine grünblaue Färbung. Silbersalze werden von heißen Lösungen des Saporubrins reduziert, ebenso Kaliumpermanganatlösungen. Konz. Salz-, Salpeter- und Essigsäure sowie Ammoniak-, Kali- und Natronlauge lösen das Saporubrin farblos. Barythydrat und Bleiessig wirken auf wässerige Saporubrinlösungen fällend.

Spaltungsprodukte: Von den bei hydrolytischer Spaltung entstehenden Zuckern ist nichts Näheres bekannt. Titriert nach Fehling und als Glucose gerechnet, machen sie nach v. Schulz 60,2—64,9% des angewandten Saporubrins aus. Das Sapogenin ist ein **Anfangssapogenin;** seine Menge beträgt 30,2—34,2%, wenn mit 1—4 proz. Schwefelsäure ohne Druck gespalten wurde. Die Elementaranalyse des mit 4—10 proz. Schwefelsäure erhaltenen Saporubrinsapogenins ergab bei vier gut übereinstimmenden Analysen im Mittel 64,40% C und 7,89% H; dies entspricht der Formel $C_{19}H_{28}O_6$, welche 64,73% C und 8,09% H verlangt. Fünf weitere übereinstimmende Analysen ergaben 63,39% C und 7,70% H; dies entspricht der Formel $C_{18}H_{27}O_6$, welche 63,72% C und 7,96% H verlangt. Das erste Sapogenin (I a) aus Assamin ergab, wie wir S. 162 besprochen haben, im Mittel 64,32% C und 7,88% H; es paßt daher ebenfalls zu der Formel $C_{19}H_{28}O_6$. Das Molekulargewicht dieser Formel ist 352, das der Formel $C_{18}H_{27}O_6$ ist 339; gefunden wurde von v. Schulz nach der Methode von Raoult 327. Danach ist die kleinere Formel die richtigere. Bei energischerer Spaltung unter Druck im Kanonenofen werden sauerstoffärmere und kohlenstoffreichere Sapogenine erhalten. v. Schulz konnte den Kohlenstoffgehalt bis zu einem Maximum von 75,79 steigern. Ein in dieser Weise aus Saporubrin dargestelltes Sapogenin lieferte 75,78 % C und 9,81% H. Es entspricht der Formel $C_{14}H_{22}O_2$, ist also ein **Endsapogenin,** d. h. **Sapogenol**[2]). Dieses Saporubrinsapogenol ist in Wasser ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in abs. Alkohol. In verdünntem Alkohol ist es schwer löslich. Im frischen Zustande ist es auch in verdünnten Alkalien löslich; durch starkes Trocknen wird es darin fast unlöslich. Weiter ist es in Äther, Chloroform, Methylalkohol und Eisessig löslich. Es hat eine mikrokrystallinische Struktur und schmilzt bei 248—250° C.

Von **Derivaten** des Saporubrins hat v. Schulz[3]) ein **Tribenzoylsaporubrin** von der Formel $C_{18}H_{25}(C_7H_5O)_3O_{10}$ dargestellt, welches die Anwesenheit von 3 alkoholischen Hydroxylgruppen beweist. Es schmilzt bei 208—210°, löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform und Methylalkohol, aber nicht in Wasser.

Wirkung: Das Saporubrin wirkt nach v. Schulz[4]) bei intravenöser Einführung an Katzen und Hunden noch in Menge von 2,1 mg pro Kilogramm Körpergewicht letal. Dosen von 1,7 mg pro Kilogramm wirken zwar noch toxisch, werden aber überstanden. Subcutan entsteht lokale Nekrose und hämorrhagische Entzündung. Innerliche Darreichung macht bei brechfähigen Tieren durch Reizung der ersten Wege heftiges Erbrechen, wodurch das Gift zum größten Teile wieder entleert wird. Isolierte Muskelstücke sowie das überlebende isolierte Herz werden von Saporubrin rasch gelähmt. Die blutfarbstoffentziehende Wirkung auf rote Blutkörperchen ist geringer als bei den Saponinen der Kornrade und der Quillajarinde.

Anwendung: In vielen Ländern war die Radix Saponariae rubrae früher Bestandteil des Holztees. Blumensandt[5]) empfahl noch unlängst den Syrupus Saponariae als Emmenagogum. Im übrigen ist die Anwendung unserer Droge jetzt selten. Dagegen wird sie technisch als Waschmittel für farbige Seiden- und Wollstoffe noch vielfach verwendet.

---

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert, **14**, 84 [1894].

[2]) Hesse, Liebigs Annalen **261**, 373 [1891]; vgl. auch Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mathem.-Naturw. Klasse **56**, 97 [1867].

[3]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **14**, 88 [1896].

[4]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **14**, 100 [1896].

[5]) Blumensandt, Brit. Gynaec. Journ. **4**, 479 [1888].

Anhang: Von anderen Saponariaarten sind als saponinhaltig zu nennen *Saponaria multiflora, Saponaria ocimoides* L. und *Saponaria Vaccaria* L., und zwar kommt bei diesen nicht nur die Wurzel, sondern nach Rosenthaler[1]) auch Kraut und Blüte in Betracht.

Saponalbin und Methylsaponalbin.

$C_{18}H_{28}O_{10}$ $C_{19}H_{30}O_{10}$

Benennung: Ältere Namen für das Gemisch der obigen zwei Substanzen sind Saponin der weißen Seifenwurzel und Struthiin (von Gypsophila Struthium abgeleitet). N. Kruskal[2]) führte „vorläufig“ den Namen Sapotoxin der levantischen Seifenwurzel ein; ich selbst[3]) schlug vor in Analogie zu Saporubrin, dem Hauptsaponin der Saponaria rubra, die Saponinsubstanz der Saponaria alba als Saponalbin zu bezeichnen. Nachdem L. Rosenthaler[4]) ihn in zwei um ein Methyl verschiedene Substanzen zerlegt hat, dürften die Namen Saponalbin und Methylsaponalbin die passendsten sein.

Vorkommen: Die als weiße, levantische oder ägyptische Seifenwurzel seit Jahrhunderten bezeichnete Droge sollte früherer Anschauung gemäß von *Gypsophila Struthium* L. abstammen, gehört aber nach F. A. Flückiger[5]) zu *Gypsophila Arrostii Gussone* und zu *Gypsophila paniculata* L. (Caryophyllaceae). Die Wurzel beider wird im Handel als gleichwertig betrachtet und daher nicht unterschieden. Es ist denkbar, daß die eine Pflanze ein etwas anderes Saponin als die andere enthält.

Darstellung: Die konzentrierten Dekokte der zerkleinerten Wurzel werden nach dem Neutralisieren mit neutralem Bleiacetat ausgefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt. Dieser Niederschlag enthält die von Kruskal[2]) analysierte Saponinsubstanz. Der neutrale Bleiacetatniederschlag enthält entgegen den Angaben von Kruskal auch noch ein Saponin, über dessen Zusammensetzung wir noch nichts wissen. Die Mercksche Fabrik, welche nach einem anderen, bisher nicht publizierten Verfahren arbeitet, bringt ein von Rosenthaler benutztes Saponin der weißen Seifenwurzel in den Handel, welches daher nicht mit dem von Kruskal identisch sein kann. Der Bleiessigniederschlag wird in der bei den Quillajasaponinen angegebenen Weise zersetzt und daraus das Saponin bzw. Saponingemisch durch Eindampfen zum Sirup und Zusatz eines Gemisches von 4 T. Alkohol und 1 T. Chloroform von manchen Verunreinigungen getrennt. Die noch heiße Lösung wird filtriert und nach dem Abkühlen mit Äther ausgefällt. Rosenthaler reinigte das (zuckerhaltige) Mercksche Handelspräparat durch fraktioniertes Fällen der wässerigen Lösung mit Barythydrat und Zersetzen der Niederschläge, welche zwei verschiedene Saponine enthalten, mittels verdünnter Schwefelsäure. Das Filtrat vom Bariumsulfat wird bei jeder Portion eingeengt und durch Aufnahme in kochenden 50proz. Methylalkohol gereinigt. Eine Trennung nach dem von mir[6]) vorgeschlagenen Ammonsulfatverfahren hat Rosenthaler nicht versucht. Der Aschengehalt der Rosenthalerschen Substanzen beträgt 6%, der der Kruskalschen 0,85%. Die Menge der in der Wurzel enthaltenen Saponinstoffe beträgt nach Kruskal[7]) 8,39%, nach Christophsohn[8]) sogar 15%.

Zusammensetzung: Bussy[9]) fand 51% C und 7,4% H. Rochleder und Schwarz[10]) untersuchten den in heißem Alkohol löslichen, beim Erkalten aber ausfallenden Teil der Saponine unserer Droge und fanden 52,54% C und 7,26% H, woraus sie die Formel $C_{24}H_{20}O_{14}$ berechneten. Da Bolley[11]) bei Nachprüfungen nur 48,58% C und 6,74% H fand, stellten Rochleder und v. Payr[12]) neue Analysen und zwar mit einem nach der Barytmethode dargestellten Saponin der weißen Seifenwurzel an und fanden 52,77% C und 7,45% H. Sowohl

---

1) Rosenthaler, Realenzykl. d. Pharmazie, 2. Aufl. **11**, 111 [1908].
2) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 15 [1891].
3) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 12.
4) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **243**, 496 [1905].
5) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **228**, 199 [1890].
6) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart, 1904, S. 22.
7) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 45 [1891].
8) Christophsohn, Vergleichende Untersuchungen über das Saponin usw. Diss. Dorpat 1874, S. 47.
9) Bussy, Journ. de Pharmacy **19**, 1 [1833].
10) Rochleder u. Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **11**, 335 [1854].
11) Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 211 [1854].
12) Rochleder u. v. Payr, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **45**, 7 [1862].

auf diese Werte als auf die von Rochleder und Schwarz paßt die Formel $C_{128}H_{106}O_{72}$. Endlich hat Rochleder[1]) noch einmal sich mit demselben Gegenstand beschäftigt und gab der Formel die Schreibweise $C_{64}H_{54}O_{36}$, betont aber, daß in der Droge manchmal noch ein homologer Körper $C_{66}H_{56}O_{36}$ (bei alten Äquivalentgewichten) beigemischt sei. Christophsohn[2]) hat zwei verschiedene Präparate mit Hilfe der Barytreinigung dargestellt. Das erste hat nach vier Analysen die durchschnittliche Zusammensetzung von 54,42% C, 8,31% H und 37,26% O; das zweite liefert als Durchschnitt von vier Analysen 53,6% C, 8,24% H und 38,15% O. Rosenthaler[3]) fand für ersteres 54,01% C und 7,16% H und für letzteres 53,58% C und 7,02% H. Letzteres ist das Saponalbin $C_{18}H_{28}O_{10}$, welches 53,43% C und 6,98 % H erfordert; ersteres ist das Methylsaponalbin $C_{19}H_{30}O_{10}$, welches 54,51% C und 7,23% H erfordert. Fr. Wentrup[4]), welcher das Handelssaponin aus der Saponaria alba, das Merck in den Handel bringt, dessen Darstellungsweise aber unbekannt ist, mit großer Mühe reinigte und analysierte, kommt zu Werten, deren Durchschnitt wenigstens für die letzte Fraktion 53,81% C und 7,27% H beträgt und aus denen er die Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$ ableitet. Zimmermann[5]) hingegen entscheidet sich, ohne Analysen dafür beibringen zu können, bei dem gereinigten Handelssaponin für die Zusammensetzung aus 54,73% C und 7,25% H, die dem Methylsaponalbin entspricht, für die er aber die Formel $C_{29}H_{46}O_{15}$ auf Grund von Spaltungsanalysen in Vorschlag bringt. Der Durchschnitt der früheren Fraktionen ergibt keinen höheren, sondern einen um fast 1% niedrigeren Kohlenstoffgehalt. Auf die nicht durch Elementaranalysen belegte, sondern aus den Spaltungsversuchen abgeleitete Formel von Jos. Zimmermann wird weiter unten eingegangen werden. Kruskal[6]) fand bei acht Analysen, von denen sechs sich auf durch Bleiessigfällung von ihm selbst aus der Wurzel gewonnenes Saponin beziehen, gut übereinstimmende, aber von den bisher genannten abweichende Werte. Auch ein aus der Acetylverbindung regeneriertes und ein aus der Barytverbindung abgespaltenes Saponin lieferten ganz entsprechende Werte. Der Durchschnitt aller acht Analysen Kruskals ergibt 49,79% C, 6,88% H und 43,33% O, woraus Kruskal die Formel $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$ berechnet, welche 50,00% C, 6,87% H und 43,13% O verlangt. Kruskal nennt diese mit dem Quillajasapotoxin isomere Substanz **Sapotoxin der levantischen Seifenwurzel.** Dies kann also nur ein im Merckschen Handelsprodukt nicht mit enthaltenes Saponin sein, welches um ein CH_2 ärmer ist als das Saponalbin.

Eigenschaften: Das Saponalbin und Methylsaponalbin sind weiße Pulver von anfangs mildem Geschmack, erzeugen aber nachträglich Brennen und Kratzen im Halse. Die reinsten Präparate von Wentrup enthielten immer noch 5,6—5,7% Asche (meist Barium). Der Staub reizt die Schleimhäute der Nase und der Augen. In Wasser lösen sich beide Stoffe sehr leicht, in Alkohol um so schwieriger, je konzentrierter er ist; in Methylalkohol ist die Löslichkeit etwas größer, in Amylalkohol recht gering und in Äther gleich Null. Die wässerigen Lösungen schäumen stark, besonders falls ein Alkali zugegen ist; unlösliche feine Pulver werden davon in Suspension gehalten. Durch Dialysiermembranen gehen die wässerigen Lösungen nicht oder kaum hindurch. Konz. Schwefelsäure färbt beide Substanzen auf dem Uhrglas vom Rande her langsam violettrot. Bei Zusatz von Vanadinschwefelsäuremonohydrat zu beiden Substanzen tritt nach Kruskal[7]) vom Rande her Blaufärbung ein. Rauchende Salpetersäure löst mit gelber Farbe; bei Zusatz von Kaliumbichromat wird die Färbung grün. Kaliumpermanganat wird von wässerigen Lösungen beider Substanzen schon in der Kälte entfärbt. Silbernitrat wird beim Kochen reduziert. Barythydrat und Bleiessig geben die erwähnten Fällungen. Ammonsulfat wirkt nach meinen Versuchen[8]), die an einem von G. Dragendorff dargestellten Saponalbin angestellt wurden, fällend, wenn auch nicht so stark wie z. B. auf Quillajasäure.

Spaltungsprodukte: Daß bei vorsichtiger Spaltung des Saponins der weißen Seifenwurzel in wässeriger Lösung ein anderes wasserunlösliches Produkt entsteht als bei sehr energischer Spaltung in alkoholischer Lösung, ist schon Rochleder und seinen Mitarbeitern

---

[1]) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **56**, 97 [1867].
[2]) Christophsohn, Vergl. Untersuchungen etc. Diss. Dorpat S. 26—27.
[3]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **243**, 500 [1905].
[4]) Wentrup, Beiträge z. Kenntnis d. Saponine. Diss. Straßburg 1908.
[5]) Zimmermann, Über die Spaltung des Gypsophilasaponins. Diss. Straßburg 1909.
[6]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 23 [1891].
[7]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 19 [1891].
[8]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 22.

aufgefallen. Jos. Zimmermann[1]) nennt das bei vorsichtiger Spaltung entstehende Zwischenprodukt sekundäres Sapogenin-Glykosid; ich nenne es **Anfangssapogenin** aus Saponaria alba. Er hat es aus dem Merckschen Handelssaponin dargestellt. Dieses Saponin wurde in 10proz. wässeriger Lösung mit 3proz. Schwefelsäure 1—2 Tage lang auf dem Dampfbade erhitzt und die gelatinös sich abscheidende Masse auf dem Filter gesammelt, gewaschen und dann durch Lösen in Essigäther und späteres Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt. So dargestellt bildet es weiße Sphärokrystalle, die in kaltem Wasser ganz unlöslich und in heißem nur spurweise sich lösen. Trotzdem schäumt diese heiße wässerige Lösung stark. In Pyridin und in abs. Alkohol ist der Körper sehr leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, Eisessig, Essigäther und Essigsäureanhydrid. Schwer löslich ist er in gewöhnlichem Alkohol, in Äther und in Aceton; unlöslich ist er in Chloroform und Amylalkohol. In wässerigem Alkali ist der Körper nach Zimmermann ebenfalls unlöslich, während er sich auffallenderweise in Sodalösung und in Ammoniak löst. Bei trocknem Erhitzen auf 105° bräunt er sich, sintert bei 180° zusammen und schmilzt bei 213°. Konz. Schwefelsäure färbt vom Rande her erst orange, dann ziegelrot und zuletzt kirschrot. Erwärmen sowie Zusatz von Kaliumpermanganat oder Chromsäure beschleunigt das Erscheinen der kirschroten Farbe. Unterschichten der in eisenhaltigem Eisessig gelösten Substanz mit konz. Schwefelsäure läßt eine rubinrote Grenzzone auftreten. Die Lösung in abs. Alkohol gibt mit alkoholischer Kalilauge einen weißen wasserlöslichen Niederschlag. Alkoholische Magnesiumacetat- und Bleiacetatlösungen geben mit der alkoholischen Lösung der Substanz weiße Niederschläge, von denen der erstere im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist. Methoxylgruppen enthält die Substanz nicht. Beim Lösen in Soda wird CO_2 freigemacht. Im kalten Vakuum verliert die Substanz 6,56% Wasser, bei 105° im Thermostaten aber noch 9,58%. Die Elementaranalysen der im kalten Vakuum getrockneten Substanz ergaben im Durchschnitt 63,32% C und 8,61% H. Für $C_{18}H_{28}O_6$ berechnet sich 63,52% C und 8,23% H. Die bei 105° getrocknete Substanz lieferte im Durchschnitt 65,07% C und 8,22% H, was sich auf die Formel des Brandlschen Sapogenins $C_{33}H_{52}O_{10}$ beziehen läßt, die 65,20% C und 8,46% H verlangt, aber deren Molekulargewicht 604 beträgt, während das Molekulargewicht der Formel $C_{18}H_{28}O_6$ nur 340 ausmacht. Die Bestimmung desselben durch die Gefrierpunktserniedrigung mit Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ergab sowohl für die lufttrockne als für die bei 105° getrocknete Substanz etwa 170, so daß danach die Formel $C_9H_{14}O_3$ die richtige ist. Unter der Annahme, daß bei der Titration mit $\frac{n}{10}$ KOH der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Alkali ersetzt wird, berechnet sich nach den für die vakuumtrockne Substanz gefundenen Daten die Molekulargröße auf 365 für eine einbasische Substanz, wie sie hier wohl vorliegt. Die Formel $C_{18}H_{28}O_6$ erinnert an die Substanzen $C_{18}H_{27}O_6$ und $C_{19}H_{28}O_6$ von v. Schulz und von Halberkann. Wurde die Spaltung des Saponins von Merck dadurch fortgesetzt, daß zuletzt im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden lang mit 2proz. Schwefelsäure auf 135—140° erhitzt wurde, so ergab sich bei Zimmermanns[2]) Versuchen ein krystallinisches **Endsapogenin.** Es bildet büschelförmige Nadeln, die in Wasser auch beim Erhitzen unlöslich sind. Diese Nadeln sind sehr leicht in Methylalkohol, abs. Alkohol, Aceton und Pyridin löslich; leichtlöslich sind sie in Eisessig, Essigäther und Alkohol, schwerlöslich in Äther und Amylalkohol und unlöslich in Chloroform, Benzol, Xylol und Toluol. In ätzenden und in kohlensauren Alkalien sind die Krystalle gleichfalls unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 246—250°; schon bei 200° tritt Bräunung ein. Die Reaktionen mit konz. Schwefelsäure kommen wie bei dem sekundären Glykoside zustande. Alkoholische Bariumacetatlösung gibt mit dem Sapogenin keine Fällung, ebensowenig alkoholische Lösungen von Magnesiumacetat und von Bleiacetat. Auch mit alkoholischer Eisenchloridlösung trat keine Veränderung ein. Von der Lösung in Eisessig wird Kaliumpermanganat schon ohne Erwärmen entfärbt. Das lufttrockne Präparat verliert im Vakuum 6,43% Wasser und im Thermostaten nochmals 0,4%. Die Elementaranalyse der bei 110° getockneten Substanz ergab im Mittel 73,66% C und 9,49% H, was Zimmermann auf die Formel $C_{12}H_{18}O_2$ bezieht, die 74,22% C und 9,27% H verlangt und das Molekulargewicht 194 hat. Gefunden wurde 185.

Diese Substanz erinnert an das Endsapogenin, welches Halberkann aus dem Assamteesamensaponin erhielt und das 72,69% C und 9,48% H enthielt. Die Endsapogenine früherer Autoren, welche ihr Saponalbin selbst aus der Wurzel dargestellt hatten, weichen von dem

[1]) Zimmermann, Über die Spaltung des Gypsophilasaponins. Diss. Straßburg 1909.
[2]) Zimmermann, Über die Spaltung des Gypsophilasaponins. Diss. Straßburg 1909, S. 37.

durch Zimmermann analysierten ab. Das von Rochleder, welches Hesse **Sapogenol** nennt, hat 75,57—76,02% C und 9,50—9,76% H. Er bezieht dies auf die Formel $C_{14}H_{22}O_2$, welche 75,61% C und 9,98% H verlangt. Ein von L. Barth und J. Herzig[1]) analysiertes käufliches krystallinisches Sapogenin der Saponaria alba von Trommsdorff lieferte 75,54—76,07% C und 9,72—9,97% H und paßt also auch zu der Formel $C_{14}H_{22}O_2$. Ein von den Genannten selbst durch Erhitzen eines käuflichen Saponins der Saponaria alba bei 140 bis 150° abgespaltenes Sapogenin lieferte ebenfalls 75,72% C und 9,91% H, wie die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ es verlangt. Auch Rosenthaler fand bei einer energischen Spaltung des Saponins der Saponaria alba einen höheren Kohlenstoffgehalt als Zimmermann. Es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, daß aus Saponinen der Saponaria alba außer dem Sapogenin von Zimmermann mit der Formel $C_{12}H_{18}O_2$ auch die von Rochleder zuerst gefundene und von ihm sowie von Hesse als Sapogenol bezeichnete Sapogeninsubstanz von der Formel $C_{14}H_{22}O_2$ dargestellt werden kann. Da diese um 2 Methylgruppen reicher ist als die Zimmermannsche Substanz, läßt sich vermuten, daß auch zwei der Saponine der Saponaria alba um 2 Methyle voneinander abstehen.

Die Menge des Sapogenins aus Saponalbin betrug bei Rosenthaler 32,11—37,57%; Christophsohn hatte im Durchschnitt 35,50% gefunden, Kruskal aber nur 23,04—24,09%. Schon aus dieser gewaltigen Differenz an Ausbeute ersieht man, daß das Kruskalsche Saponin wohl nicht mit dem von Christophsohn und von Rosenthaler identisch sein kann. Neben Sapogenin entsteht bei der Spaltung ein Gemisch zweier Zucker, von denen Rosenthaler[2]) den einen als Arabinose identifizieren konnte, und dessen Menge 30,81—37,40% betrug. Er war nicht gärungsfähig, gab weder die Lävulosereaktion noch mit Salpetersäure Schleimsäure, dagegen mit Phloroglucin oder Orcin und Salzsäure Pentosenreaktion. Bei der Destillation mit Salzsäure entstand Furfurol, aber kein Methylfurfurol. Mit Phenylhydrazin entstand ein Osazon, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 158—160° konstant blieb. Die Menge beider Zucker zusammengenommen betrug bei Rosenthalers Spaltungen 68,21—69,08%. Zimmermann[3]), der Rosenthalers Versuche fortsetzte, stellt für die vollständige Spaltung die Formel auf:

$$\underset{\text{Saponin der Sapon. alba}}{C_{29}H_{46}O_{15}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Endsaponin}}{C_{12}H_{18}O_2} + \underset{\text{Methylpentose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Pentose}}{C_5H_{10}O_5}$$

Kruskal[4]) gibt an, daß sich bei den Spaltungen eine riechende Substanz bildet, die wir dem Geruch nach beide für einen Ester oder eine flüchtige Fettsäure zu halten geneigt waren. Leider gelang die Identifizierung nicht. Durch die Versuche Halberkanns ist dargetan worden, daß in der Tat beim Zerkochen ein Fettsäurekomplex wenigstens beim Assamin abgespalten wird.

Wirkung: Nach Kruskal[5]) beträgt bei intravenöser Einspritzung die tödliche Dose des Sapotoxins der Saponaria alba 2 mg pro Kilo Katze, also viermal mehr als beim Quillajasapotoxin. Dem Tode gehen Krämpfe vorher. Bei Einspritzung unter die Haut kommt es bei nicht zu kleiner Dose zu steriler Eiterung. Die Einwirkung auf das Herz ist nach Kruskal ebenfalls weniger intensiv als die des Quillajasapotoxins. P. Trendelenburg[6]) hat diese Wirkung vor kurzem sehr genau studiert und mit der anderer Herzgifte verglichen. Auf die roten Blutkörperchen von verdünntem Rinderblut wirkt unser Gift nach Kruskal[7]) noch bei 20 000facher Verdünnung hämolysierend.

Anwendung: Die weiße Seifenwurzel ist ein uraltes Waschmittel, hat aber auch arzneiliche Verwendung, namentlich als Zusatz zu Holztee gefunden. Auch als Bandwurmmittel ist sie verwendbar.

Derivate: Rosenthaler[8]) stellte aus dem Gemische des Saponalbins ein **Acetylsaponin** dar, und zwar wohl nicht Hexaacetylsaponalbin $C_{30}H_{40}O_{16}$, sondern **Hexaacetylmethylsaponalbin** $C_{31}H_{42}O_{16}$. Letztere Formel erfordert 55,53% C und 6,26% H. Der Mittel-

---

[1]) Barth u. Herzig, Sitzungsber. d. Wiener Akad., Mathem.-Naturw. Klasse **98**, Abt. 2b, 159 [1889].

[2]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **243**, 503 [1905].

[3]) Zimmermann, Über die Spaltung des Gypsophilasaponins. Diss. Straßburg 1909, S. 51.

[4]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 39 u. 40 [1891].

[5]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 50 [1891].

[6]) Trendelenburg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 256 [1909].

[7]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 77 [1891].

[8]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **243**, 500 [1905].

wert von 3 Analysen, 55,36% C und 6,59% H, stimmt zu letzterer Formel weit besser als zu ersterer. Auch die Molekulargewichtsbestimmungen (878, 955 und 1003) passen besser zu der Methylverbindung (Mol.-Gew. 670). Rosenthaler läßt offen, ob etwa ein Acetylderivat beider Substanzen, zu einem Molekül vereinigt, vorliegt (Mol.-Gew. 1326). O. May[1]) spricht die Ansicht aus, daß das Molekül des Esters der Methylverbindung das Anderthalbfache beträgt, also der Zahl 1005 entspricht. Über die **Blei-** und die **Barytverbindung des Saponalbins** ist schon oben gesprochen worden. Ein **Saponalbincholesterid** konnte ich geradeso darstellen wie das des Quillajasapotoxins; es erwies sich als ungiftig.

Anhang: In der Unterfamilie der *Silenaceae*, Gruppe der *Diantheae*, gibt es außer obigen Gypsophilaarten und außer Saponaria noch einige andere saponinhaltige Pflanzen, von denen ich folgende kurz nenne. Zunächst die als Stammpflanze der weißen Seifenwurzel früher angesprochene *Gypsophila Struthium* L., ferner *G. acutifolia* Fisch., *G. altissima* L., *G. cretica* Sibth., *G. effusa* Tausch, *G. elegans* L., *G. fastigiata* L. Der bisher untersuchte Teil dieser Pflanzen ist die Wurzel. Nur von *Gypsophila elegans* wissen wir durch Rosenthaler[2]), daß auch Blüten und Kraut saponinhaltig sind. Was Dianthusarten anlangt, fand Rosenthaler in Blüte, Kraut und Wurzel von *Dianthus Carthusianorum* L. Saponin. Nach K. Waage[3]) findet sich ein Saponin auch in *Dianthus Armeria* L., *D. barbatus* L., *D. caesius* Sm., *D. Caryophyllus* L., *D. hispanicus prolifer* L., *D. plumarius* L. und in *D. sinensis* L.

Herniariasaponin.

$(C_{19}H_{30}O_{10})_3 = C_{57}H_{90}O_{30}$.

Benennung: Für die Saponinsubstanz des Bruchkrautes konnte der Name Herniarin nicht gewählt werden, weil dieser bereits der in dieser Droge vorkommenden Riechsubstanz, d. h. dem Methyläther des Umbelliferons, durch Barth und Herzig[4]) beigelegt worden war. Auch der sonst passende Name Paronychin konnte nicht gewählt werden, weil dieser bereits für ein in unserer Droge vorkommendes Alkaloid von Schneegans[5]) herangezogen worden ist. v. Schulz[6]) hat daher auf meine Veranlassung einfach den Namen Herniariasaponin eingeführt.

Vorkommen: Unser Saponin findet sich in *Herba Herniariae* von *Herniaria glabra* L. und *Herniaria hirsuta* L., die beide auch als Varietäten von *Herniaria vulgaris* Sprengel (Caryophyllaceae) angesehen werden können und vom Volke als Bruchkraut oder Harnkraut bezeichnet werden.

Darstellung: Die wässerige Lösung des von Herniarin befreiten käuflichen Herniariaextraktes diente Barth und Herzig[7]) als Ausgangspunkt der Darstellung. Diese Lösung wurde mit Alkohol im Überschuß ausgefällt und der grauweiße Niederschlag mit abs. Alkohol gewaschen, nochmals in Wasser gelöst und wieder gefällt. Eine Reinigung nach der Blei- oder der Barytmethode kann dann folgen. Grein[8]) extrahierte das mit Bleihydroxyd durchknetete Pulver der Pflanze mit heißem Alkohol und fällte mit Äther das Glykosid, nachdem dies vorher nochmals aus Alkohol umgereinigt war. Ein von Herzig „nach Möglichkeit" gereinigtes Präparat gelangte an mich und wurde von v. Schulz analysiert. Es enthielt 7% Asche, welche vorwiegend aus Kalk und Magnesia bestand.

Zusammensetzung: Das Mittel von drei gut übereinstimmenden Elementaranalysen von v. Schulz ergab 54,70% C und 7,04% H. Die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ verlangt 54,54% C und 7,18% H. Grein fand die 52,95% C und 7,59% H entsprechende Formel $C_{34}H_{59}O_{19}$. Diese Substanz ist krystallinisch, schmilzt bei 228—231° und gibt die typische Farbenreaktion mit Schwefelsäure. Eine Molekulargewichtsbestimmung liegt noch nicht vor, da die Substanz von v. Schulz dazu nicht hinreichte. Aus der unten folgenden Betrachtung über die Spaltungsprodukte geht aber hervor, daß die Formel zu verdreifachen ist.

---

[1]) May, Chem.-pharmakogn. Untersuchungen d. Früchte von Sapindus Rarak. Diss. Straßburg 1905, S. 51.

[2]) Rosenthaler, Realenzykl. d. ges. Pharmazie, 2. Aufl. **11**, 111 [1908].

[3]) Waage, Pharmaz. Centralhalle **1892**, 673.

[4]) Barth u. Herzig, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math.-naturw. Klasse **98**, 150 [1889].

[5]) Schneegans, Journ. d. Pharmazie f. Elsaß-Lothringen 1890.

[6]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **14**, 111 [1896].

[7]) Barth u. Herzig, l. c. S. 156.

[8]) Grein, Pharmaz. Ztg. **49**, 257 [1904].

Eigenschaften: Das Herniariasaponin hat die allgemeinen Eigenschaften unserer Gruppe. Besondere Einzelheiten sind nicht bekannt. Nach Barth und Herzig soll es rasch verharzen und mit konz. Schwefelsäure sich nur braun, aber nicht violettrot färben.

Spaltungsprodukte: Barth und Herzig[1]) spalteten mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 140—150°. Sie erhielten neben in Wasser löslichem **Zucker** ein in Wasser unlösliches **Endsapogenin,** welches aus Eisessig in langen weißen Nadeln krystallisiert, die bei 290° C noch nicht schmelzen, während der Schmelzpunkt des Sapogenols bei 256—260° C liegt. An eine Identität mit Sapogenol ist daher gar nicht zu denken. Auch die Elementaranalyse sprach dagegen, denn sie lieferte im Durchschnitt 70,59% C und 9,32% H, woraus sich die Formel $C_{14}H_{22}O_3$ berechnet, deren Molekülgröße aber noch nicht durch den Versuch bestätigt ist. Sie ist um ein Methyl ärmer als das Digitogenin von Kiliani, dem nach den Elementaranalysen die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ zukommt. Sollten die Gründe, welche maßgebend waren, diese Formel zu verdoppeln (Molekulargewichtsbestimmung, Derivate), zutreffen, was sehr wahrscheinlich ist, so lautet die Formel des Herniariasapogenins $C_{28}H_{44}O_6$, und die des Herniariasaponins kann nicht kleiner sein als $C_{57}H_{90}O_{30}$, wofern mehrere Zuckerarten wie bei allen Saponinen neben einem Molekül Sapogenin abgespalten werden. Grein stellt für sein Spaltungsprodukt, welches sicher ein intermediäres Glykosid ist, die Formel $C_{28}H_{43}O_{14}$ auf, welche 56,06% C und 8,24% H entspricht. Er nennt sie **Herniariasäure.**

Verhalten im Organismus; Wirkung: Das Herniariasaponin scheint z. T. unzersetzt in die Harnwege zu gelangen, da es harntreibend wirkt. Auf Blutkörperchen wirkt es nach Kruskal noch bei 40000facher Verdünnung hämolytisch. Nach Froschversuchen von S. Exner mit Einspritzen in ein Hinterbein wirkt es mehr als fünfmal stärker als das käufliche Saponin der Saponaria alba. Grein glaubt, daß auch der Herniariasäure eine stark diuretische Wirkung zukommt.

Anwendung: Das Bruchkraut ist noch heutigentags ein Bestandteil harntreibender Kräutergemische und zu diesem Behufe z. B. in Österreich noch offizinell.

Anhang: Die übrigen Pflanzen aus der Unterfamilie der *Alsinaceae*, wie *Stellaria*, *Alsine*, *Cerastium*, *Arenaria*, *Spergula*, *Paronychia* usw. sind noch nicht untersucht, dürften sich aber ebenfalls als saponinhaltig erweisen.

Aegicerassaponin.

$(C_{22}H_{36}O_{10})_3$.

Benennung: H. Weiß[2]) hat obiges Saponin dargestellt und benannt. Da in der Rinde und der Frucht der Pflanze ein der chemischen Analyse nach identisches Saponin vorhanden ist, ist die Benennung Aegicerassamensaponin und Aegicerasrindensaponin nicht nötig, obwohl die Wirkung beider nicht in jeder Beziehung identisch ist.

Vorkommen: In den Samen und in der Rinde von *Aegiceras majus* G. (Myrsinaceae), wo es Bancroft[3]) zuerst bemerkt zu haben scheint.

Darstellung: Man extrahiert die zerkleinerte Rinde zum Zweck der Entfernung von Chlorophyll und Kautschuk mit Chloroform und kocht sie dann mit verdünntem Alkohol aus, wobei 0,94—1,0% eines neutralen Saponins gewonnen werden, das in der gewöhnlichen Weise mittels Bleiessigfällung gereinigt werden kann; etwas besser erwies sich das Eindampfen mit Magnesia und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol. Die Darstellung aus den Samen gelang leichter als die aus der Rinde.

Zusammensetzung: Die Elementaranalyse lieferte ungenügende, d. h. für den Kohlenstoff viel zu niedrige Zahlen; es wurde daher aus dem Acetylester des Rinden- und des Samensaponins die Formel berechnet. Sie lautet $3\,C_{22}H_{30}O_4(OH)_6$.

Eigenschaften: Das Aegicerasrindensaponin ist ein weißes amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser, Holzgeist und in verdünntem Alkohol, in absolutem ist es nur in der Hitze löslich. Die wässerige Lösung wird von neutralem Bleiacetat gar nicht, von gesättigtem Barytwasser nur unvollständig, von Bleiessig aber vollständig gefällt. In Aceton und Amylalkohol ist es nur wenig löslich, in Äther und Chloroform ist es unlöslich. In konz. Schwefelsäure eingetragen färbt es diese erst gelbrot, dann kirschrot und dann violett.

---

[1]) Barth u. Herzig, l. c. S. 161.

[2]) Weiß, Archiv d. Pharmazie **244**, 221 [1906].

[3]) Bancroft; siehe Maiden, Indigenous vegetable drugs Dep. of Agric. Sydney. Misc. Public. Nr. 256 [1899].

Spaltungsprodukte: Beim Erhitzen mit 2 proz. Schwefelsäure tritt Spaltung in **Galaktose,** 12,96% **Pentose** und 20,4% **Sapogenin** ein. Die Reinigung und Analyse des Sapogenins gelang nicht. Die Galaktose ließ sich durch Salpetersäure in Schleimsäure überführen. Ferner bildete sie ein Osazon vom Schmelzp. 193°. Die Pentose zeigte die Orcinreaktion; die quantitative Bestimmung geschah nach dem Phloroglucidverfahren von Tollens.

Derivate: Beim Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bildet sich ein **Acetylester.** Er ist ein weißes amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Äther und Essigester. Drei Elementaranalysen ergaben im Mittel 57,14% C und 6,84% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{34}H_{48}O_{16}$, welche 57,30% C und 6,75% H verlangt. Als Molekulargröße mittels Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bei Lösung in Benzol wurde 2016 gefunden. Da obige Formel das Mol.-Gewicht 712 hat, ist die gefundene Formel zu verdreifachen ($3 \times 712 = 2136$). Das zugrunde liegende Saponin muß demnach die Formel $(C_{22}H_{36}O_{10})_3$ haben und enthält 18 alkoholische Hydroxyle, wie durch Titrierung des verseiften Esters festgestellt wurde. Die Formel kann daher aufgelöst werden in $C_{66}H_{90}O_{12}(OH)_{18}$.

Wirkung: Ich fand die hämolysierende Kraft des Rindensaponins nur mäßig, die des Samensaponins aber zehnmal stärker. Auf Fische dagegen war die Wirkung beider noch bei 50 000facher Verdünnung eine letale. Intravenös waren zentrigrammatische Dosen beider bei Kaninchen ohne Wirkung.

Anwendung: Schon Rumphins erwähnt die Anwendung als Fischbetäubungsmittel. Diese ist im Persischen Golf noch jetzt üblich.

Anhang: Von anderen Myrsinaceen ist zu erwähnen, daß Boorsma[1]) in Rinde und Blättern von *Maesa pirifolia* Miqu. ein nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig fällbares Saponin fand, welches noch bei 50 000facher Verdünnung Blutkörperchen hämolysiert.

Dulcamarin.

$C_{22}H_{34}O_{10}$ oder $C_{22}H_{36}O_{10}$.

Benennung: Die bittersüß schmeckende Substanz der Dulcamara ist von Pfaff[2]) Picroglycion, von Desfosses[3]) Dulcarin und von Biltz[4]) mit diesen beiden Namen bezeichnet worden. Auch spätere Bearbeiter blieben zum Teil bei diesen Namen. Wittstein[5]) führte die Bezeichnung Dulcamarin ein. Rein dargestellt und analysiert wurde der Stoff außer von Wittstein nur noch von Ew. Geißler[6]), der den sehr passenden Namen Dulcamarin, welcher bittersüße Substanz der Dulcamara bedeutet, beibehielt.

Vorkommen: In den Stipites sowie nach Davis[7]) auch in den Wurzeln, Blättern und Beeren des Bittersüß, *Solanum Dulcamara* L. (Solanaceae) neben Solanin.

Darstellung: Der wässerige Auszug der Stipites Dulcamarae wurde von Geißler mit frisch geglühter Knochenkohle so lange digeriert, bis die Gesamtmenge der schmeckenden Substanz von der Kohle adsorbiert worden war. Dann wurde die Kohle mit heißem destillierten Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Dieser Alkohol hinterließ als Destillationsrückstand ein graugelbliches Harz, welches neben Dulcamarin auch etwas Solanin enthielt. Das Harz lieferte mit Wasser verrieben eine trübe Flüssigkeit, die sich bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak sofort klärte. Nach längerem Stehen schied sich aus dieser klaren Flüssigkeit ein gallertartiger Niederschlag ab, der die stickstoffhaltige Substanz einschließt. Zum Zweck einer weiteren Reinigung des Filtrates von dieser gallertigen Masse kann eine Fällung mit Bleiessig herbeigeführt werden, weil dabei nur das Dulcamarin gefällt wird. Die Fällung ist quantitativ, da das Filtrat nichts Schmeckendes mehr enthält. Der auf dem Filter gesammelte Dulcamarinbleiniederschlag wird gewaschen und dann mit Alkohol verrührt und mittels Schwefelwasserstoff zersetzt. Das schwachgelbe Filtrat liefert nach dem Eindunsten und mehrmaligen Umreinigen aus Alkohol das reine Dulcamarin.

---

[1]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. botan. de Buitenzorg **21**, 29 [1904].
[2]) Pfaff, Materia medica **6**, 505.
[3]) Desfosses, Journ. de Pharmacie **7**, 414 [1827].
[4]) Biltz, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **5**, 143 [1841].
[5]) Wittstein, Wittsteins Vierteljahrschr. f. prakt. Pharmazie **1**, 369 [1852].
[6]) Geißler, Über den Bitterstoff von Solanum Dulcamara. Diss. Jena 1875; Archiv d. Pharmazie **207**, 289 [1875].
[7]) Davis, Pharmac. Journ. [4] **15**, 160 [1902].

Zusammensetzung: Geißler fand im Durchschnitt von 5 Analysen 57,30% C und 7,58% H. Für $C_{22}H_{36}O_{10}$ berechnet sich 57,36% C und 7,88% H. Geißler bezieht auf $C_{22}H_{34}O_{10}$, wofür er 57,64% C und 7,42% H berechnet. Die erstgenannte Formel paßt mindestens ebensogut als die zweite. Geißler stützt seine Formel durch die Analyse des Bleisalzes, von dem er durch Wassergehalt verschiedene Modifikationen darstellte. Das eine enthielt 28,91% Pt und entsprach der Formel $C_{22}H_{32}PbO_{10} + 3\,H_2O$, welche 28,87% Pb verlangt. Das andere mit 27,58% Pb entsprach der Formel $C_{22}H_{32}PbO_{10} + 5\,H_2O$, welche 27,62% Pt verlangt. Es gelang durch Erhitzen auf 160° das wasserhaltigere Salz in das wasserärmere überzuführen. Daß die Werte für das Bleisalz der Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$ berechnet den gefundenen ebenfalls sehr nahe liegen, ist selbstverständlich. So beträgt der berechnete Bleigehalt der wasserreicheren Verbindung dieser Formel 27,40%.

Eigenschaften: Das Dulcamarin ist ein schwach gelbliches, luftbeständiges, stickstofffreies und aschefreies Pulver. Sein Geschmack ist der für Dulcamara charakteristische. In der Wärme schmilzt es. Es löst sich in 5 T. heißem und 8,5 T. kaltem 90 proz. Alkohol sowie in 30 T. kaltem und 25 T. heißem Wasser. Diese Lösungen reagieren neutral. Die wässerigen schäumen stark. Bei Zusatz einer Spur Ammoniak wird die Löslichkeit in Wasser sehr gesteigert. Sehr leicht löslich ist das Dulcamarin auch in Essigäther, dagegen unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Essigsäure löst es leicht. Bleiacetat erzeugt in wässeriger und in spirituöser Lösung des Dulcamarins eine schwache Trübung, Bleiessig einen voluminösen Niederschlag. Gerbsäure fällt die wässerige Lösung des Dulcamarins weißlich. Ätzende Alkalien und Barytwasser lösen das Dulcamarin besonders beim Erwärmen mit dunkelrotbrauner Farbe; Säuren erzeugen in diesen Lösungen Fällungen. Das Verhalten gegen Barythydrat ist sehr bemerkenswert. Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid werden beim Erhitzen reduziert. Mit konz. Schwefelsäure bildet das Dulcamarin eine langsam kirschrot werdende Lösung. Fröhdes Reagens färbt von den Rändern her langsam violett. Wird Dulcamarin trocken erhitzt, so verliert es bei 105° 5% Wasser; in höherer Temperatur erleidet es keinen Gewichtsverlust mehr, schmilzt bei 160°, wird bei 170° blasig und zersetzt sich bei 205° unter Bräunung. Die beim Verbrennen entstehenden Dämpfe reagieren neutral.

Spaltungsprodukte: Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Dulcamarin unter Bildung von Zucker und in Wasser unlöslichem **Dulcamaretin.** Emulsin sowie Hefe vermögen diese Spaltung nicht auszuführen. Bei der Spaltung durch 10 fach verdünnte Schwefelsäure entsteht ein süßlicher, an Honig erinnernder Geruch, der später in einen narkotischen übergeht. Das Dulcamaretin ist in 90 proz. Alkohol namentlich in der Wärme gut löslich, in Wasser unlöslich. Ebenso ist es in Äther, Chloroform und Amylalkohol unlöslich. Man kann es durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser reinigen. Trotz der Reinigung behält es eine dunkelbraune Farbe. Die Lösungen reagieren neutral. Konz. Schwefelsäure färbt von den Rändern her dunkelrosenrot. Wässerige ätzende Alkalien sowie starke Säuren lösen das Dulcamaretin. Die spirituöse Lösung wird durch Bleiacetat, Bleiessig und durch Barytwasser gefällt. Die Elementaranalyse ergibt nach Geißler im Durchschnitt 60,84% C und 8,38% H, was Geißler auf die Formel $C_{16}H_{26}O_6$ bezieht, die 61,14% C und 8,28% H erfordert. An sich könnte man diese Zahlen auch auf $C_{18}H_{30}O_7$ beziehen, wozu 60,39% C und 8,44% H erforderlich sind. In diesem Falle würde das Dulcamaretin mit dem Telaescin isomer sein und als intermediäres Glykosid aufgefaßt werden müssen. Geißler stützt seine Formel durch die Analyse des Bleisalzes. Die Formel $C_{16}H_{24}PbO_6$ erfordert 39,88% Pb; er fand 39,80%. Der abgespaltene Zucker wurde als Glykose durch die Elementaranalyse erkannt. Die Vergärung gelang leicht. Titrimetrisch als **Glucose** bestimmt fanden sich 36—38%. Die Menge des Dulcamaretins betrug 62—64%. Auch dieser hohe Prozentsatz spricht dafür, daß das Dulcamaretin kein Endsapogenin, sondern ein intermediäres Glykosid ist.

Als Spaltungsformel stellt Geißler auf

$$\underset{\text{Dulcamarin}}{C_{22}H_{34}O_{10}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Dulcamaretin}}{C_{16}H_{26}O_6} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Wirkung: Ich habe nur die Einwirkung auf Blut geprüft. Diese ist stark hämolysierend.

Anwendung: Zur Anregung der Sekretionen aller Drüsen ist der Tee aus Stipites Dulcamarae lange Zeit offizinell gewesen. Natürlich wirkt dabei das Solanin mit.

Anhang: Der Nachweis von Seifenstoffen in den Solanaceen ist nicht ohne weiteres auf echte Saponine zu beziehen, da der Solaningehalt zu Täuschungen Anlaß geben könnte.

Von *Solanum saponaceum* Dun. dienen die Früchte geradezu als Seifenersatz. Nach Waage[1]) kommen ferner noch *Acnistus arborescens* Schlecht., *Lycopersicum esculentum* Mill. sowie *Solanum sodomaeum* L., *Solanum verbascifolium* L. und *Solanum nigrum* L. als saponinhaltig oder dulcamarinhaltig in Betracht.

Randiasäure.

$(C_{30}H_{52}O_{10})$.

Benennung; Vorkommen: In Analogie zu dem Worte Quillajasäure hat M. Vogtherr[2]) eine namentlich im Fruchtmus, sowie in geringeren Mengen auch im Perikarp und den Samen von *Randia dumetorum* Lam. (Rubiaceae) enthaltene, von ihm gefundene Saponinsäure Randiasäure genannt.

Darstellung: Im Verlaufe der Bearbeitung des Pulpaextraktes erhielt Vogtherr die Säure an drei Stellen. Ein Teil geht beim Auskochen des Pulpaextraktes mit 75 proz. Alkohol in Lösung; ein zweiter bleibt bei dem unlöslichen cellulosehaltigen Rückstande und kann daraus durch Kochen mit 96 proz. Alkohol gewonnen werden. Eine dritte Portion endlich scheidet sich mit dem Randiasaponin in der Kälte aus der Lösung des letzteren in 75 proz. Alkohol mit ab, wobei es mit dem Saponin eine lockere Verbindung zu bilden scheint. Durch Kochen mit 85 proz. Alkohol kann sie aber dem Saponinniederschlag entzogen werden. Die aus diesen drei Portionen sich zusammensetzende dunkle, rohe Randiasäure wird in heiße Sodalösung eingetragen, in der sie sich unter starkem Aufbrausen und Schäumen löst. Nach dem Filtrieren säuert man mit Mineralsäure an, wobei die Randiasäure wieder ausgefällt wird, und zwar jetzt als weißliche Masse. Dieselbe Prozedur der Lösung und Wiederausfällung wird noch zweimal wiederholt; dann wird die Säure auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Die Randiasäure von Vogtherr ist ein gelbweißes Pulver, welches mit 1 Tropfen Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure diese nur schwach rosa färbt. Bei vielmaligem Umkrystallisieren aus kochendem abs. Alkohol wird sich vermutlich diese Reaktion ganz verlieren, und dabei werden die Krystalle, welche jetzt undeutlich sind, deutlich werden. Schmelzp. 208—210°. Sie ist in Wasser und abs. Äther wenig löslich, leicht aber in Alkohol löslich sowie auch in Ätheralkohol, Eisessig und in konz. Schwefelsäure. Letztere färbt sich damit in der Kälte nicht und beim Erwärmen nicht rot oder violett, sondern braun. An den Wandungen von Gefäßen haftet sie fest wie ein Harz. Alkalische Flüssigkeiten wie Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak und Natriumcarbonat lösen die Säure zu Salzen, die in verdünnter Lösung stark schäumen und einen seifenartigen Geruch besitzen. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Alkohol wenig löslich; die alkoholische Lösung der Säure wird daher durch alkoholische Kalilauge gefällt. Das Bariumsalz ist ein weißes, dem des Gummi arabicum ähnliches Pulver. Das randiasaure Natrium in Wasser gelöst gibt mit Chlorcalcium keine Fällung, mit Barytwasser eine weiße, mit Ferrichlorid und mit Ferrosulfat eine gelbliche, mit Cuprisulfat eine grünliche, mit Bleiacetat eine weiße, mit Mercuronitrat eine weißgelbe, mit Mercurinitrat aber keine Fällung. Silbernitrat gibt einen weißen, bald dunkel werdenden Niederschlag. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Säuren fällen die Lösung des randiasauren Natriums unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches. Schwefelsäure und Alkohol entwickeln einen Geruch nach Estern höherer Fettsäuren. Wie konz. Quillajasäure, so wirkt auch Randiasäure auf Albumosenlösungen fällend. Auch viele Eiweißlösungen werden von beiden gefällt.

Zusammensetzung, Derivate: Um die Basizität der Säure zu messen, wurde das Kalium-, Natrium- und Bariumsalz dargestellt und dabei titrimetrisch die Basenmenge gemessen.:

100 T. Kaliumrandiat	enthalten	11,00%	K,
100 T. Natriumrandiat	„	4,35%	Na,
100 T. Bariumrandiat	„	10,73%	Ba.

Die Elementaranalyse der freien Säure ergab 62,70% C und 8,92% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{30}H_{52}O_{10}$, welche 62,94% C und 9,09% H erfordert. Für die Salze berechnet sich für die Formel des **Kaliumrandiats** $C_{30}H_{51}O_{10}K$ ein Kaliumgehalt von nur 6,40%, während fast das Doppelte gefunden wurde. Beim **Natriumrandiat** $C_{30}H_{51}O_{10}Na$ berechnet

[1]) Waage, Pharmaz. Centralhalle **1892**, 712.

[2]) Vogtherr, Archiv d. Pharmazie **232**, 528 [1894].

sich der Na-Gehalt auf 3,87%, während 4,35% gefunden wurde. Beim **Bariumrandiat** $(C_{30}H_{51}O_{10})_2Ba$ wurde 10,73% Ba gefunden, womit die berechnete Menge von 10,71 sehr gut übereinstimmt. Die Existenz eines Bariumsalzes von der genannten Zusammensetzung ist damit also sichergestellt, während die Formel des Kaliumsalzes weiterer Untersuchung bedarf. Mit Rücksicht auf die Molekülgröße des Randiasapogenins dürfte die Formel der Randiasäure mindestens mit 2 multipliziert werden müssen.

Spaltungsprodukte: Siehe Randiasaponin.

Wirkung: Das randiasaure Natrium wirkt nach Vogtherr hämolysierend auf mit physiologischer Kochsalzlösung verdünntes Blut.

Randiasaponin.

$(C_{20}H_{32}O_{10})_3$ (?)

Benennung und **Vorkommen:** Vogtherr[1]) hat aus dem Fruchtmusextrakt von Randia dumetorum Lam. (Rubiaceae) zuerst das Randiasaponin rein dargestellt, von der Randiasäure unterschieden und zu analysieren versucht.

Darstellung: Das trockne Extrakt des Muses wird am Rückflußkühler mit 75proz. Alkohol ausgekocht und das braune Filtrat 24 Stunden lang kalt gestellt. Der dabei entstandene sehr reichliche weißgraue Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, abgepreßt, getrocknet und zerrieben. Er macht 35% des Extraktes aus. Dies Pulver wird von neuem am Rückflußkühler ausgekocht, und zwar diesmal mit 85proz. Spiritus. Der heiß filtrierte Auszug wird mit dem doppelten Volumen Äther gefällt und dieser Niederschlag mit Äther gewaschen und getrocknet. Diese Prozedur wird mehrmals wiederholt, bis das Präparat ganz weiß ist.

Eine andere von Vogtherr gegebene Vorschrift macht aus dem Extrakt mit der 9fachen Menge Wasser einen dünnen Brei, der mit dem doppelten Volumen Alkohol gemengt und nach 24 Stunden filtriert wird. Der Rückstand wird nochmals mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft und der Rückstand mit abs. Alkohol ausgekocht, wobei alle Randiasäure entfernt wird, während das Saponin ungelöst zurückbleibt. Es wird nun in 85proz. Alkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Äther niedergeschlagen.

Zusammensetzung: Vogtherr erhielt im Mittel bei drei Elementaranalysen 55,52% C und 8,72% H. Er stellt dafür keine Formel auf; jedoch möchte ich $C_{20}H_{32}O_{10}$ dafür heranziehen, wozu 55,52% C und 7,46% H erforderlich sind. Die vierte Analyse von Vogtherr, die dieser selbst gesondert betrachtet wissen will, ergab 56,53% C und 8,56% H. Dem Kohlenstoffgehalt nach würde für diese die Formel $C_{21}H_{34}O_{10}$ in Betracht kommen, die 56,47% C und 7,68% H erfordert. Der Wasserstoff ist für beide Formeln zu hoch gefunden worden. Da das Präparat Krystallwasser (11,4%) enthält, dessen letzte Reste vielleicht schwer weggehen, könnte man den hohen H-Gehalt daraus erklären. Mit Rücksicht auf die Größe des Sapogeninmoleküls müßten die Formeln mindestens mit 3 multipliziert werden.

Eigenschaften: Randiasaponin bildet gelbliche Lamellen, die sich zu einem weißen, nicht hygroskopischen Pulver zerreiben lassen. Es ist fast aschefrei. Bei 100° verliert es 11,4% Wasser. In Wasser löst es sich leicht, ebenso in warmem verdünnten Weingeist bis zu 85%; in abs. Alkohol ist es kaum löslich, ebensowenig in Äther. Die wässerigen Lösungen reagieren neutral, schäumen sehr stark und sind je nach Konzentration schleimig (1 : 1000) bis dickflüssig (1 : 100) und dann in der Kälte gelatinös. Starke Lösungen werden durch konz. Barythydrat gefällt, verdünnte nicht; Salzsäure von 25% und verdünnte Schwefelsäure (1 + 5) fällen das Randiasaponin als solches. Bleiacetat erzeugt einen durchscheinend gelatinösen, Bleiessig einen weißen gelatinösen Niederschlag. Das Filtrat des neutralen Bleiacetats wird aber von Bleiessig nicht mehr getrübt; ein Beweis, daß das Randiasaponin sich trotz neutraler Reaktion wie eine Säure verhält. Dazu stimmt, daß es Bariumcarbonat zersetzt. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen Wasser färben rosenrot mit grüner Fluorescenz, an Eosin erinnernd. Nach 1—2 Tagen wird die Mischung dunkelviolett. Bei 245° beginnt das getrocknete Randiasaponin sich zu bräunen; bei 250° schäumt es unter teilweiser Schmelzung auf. Bei noch höherer Temperatur riecht es brenzlig und bildet eine schwer verbrennliche Kohle.

[1]) Vogtherr, Archiv d. Pharmazie **232**, 512 [1894].

Spaltungsprodukte: Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure brachte binnen 1 Stunde keine Spaltung hervor, wohl aber Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Im Durchschnitt wurden dabei 63,09 % **Randia-Anfangssapogenin** erhalten und 22,93 % Zucker, gerechnet als Glykose. Das Glykosazon dieses Zuckers erwies sich als ein Gemisch. Ein Teil war in Äther unlöslich und schmolz bei 166—167°; der andere Teil war in Äther löslich und schmolz bei 176—177°. Das Sapogenin ist löslich in Alkohol und in Eisessig, aber unlöslich in Wasser. In Äther ist es wenig löslich. Ein Gemisch von 2 ccm konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen Wasser färbt es wie Tinctura Opii benzoica, aber mit grünem Reflex. Beim trocknen Erhitzen schwärzt sich das Sapogenin und überzieht sich mit einem Netzwerk büscheliger farbloser Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich sind und nicht sauer reagieren. Eisenchlorid färbt sie nicht. Das Sapogenin verliert beim Trocknen bei 100° 8% Wasser. Die Elementaranalyse liefert 61,97% C und 9,81% H. Diese Werte bezieht Vogtherr auf die Formel $C_{26}H_{50}O_9$, welche 61,62% C und 9,95% H verlangt. Falls diese richtig ist, muß die Formel des Randiasaponins mindestens mit 2, wahrscheinlich mit 3 multipliziert werden. Ich möchte für die gefundenen Werte lieber die Formel $C_{20}H_{34}O_7$ in Vorschlag bringen, welche 62,13% C und 8,87% H erfordert und dem Teläscin homolog ist. In diesem Falle dürfte zu vermuten sein, daß dieses Anfangssapogenin entsprechend dem Teläscin unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Glykose und ein **Endsapogenin** weiter zerfällt, das in diesem Falle wie das Endsapogenin der Caincasäure die Formel $C_{14}H_{24}O_2$ haben würde.

Anwendung: Die Randiafrüchte reizen die Schleimhäute und machen daher in kleinen Dosen Expektoration und in großen Erbrechen. Beide Indikationen werden in Indien seit alters benutzt.

Anhang: Von anderen Vertretern der Familie der *Rubiaceae* muß hier vor allen *Cephalanthus occidentalis* L. genannt werden, dessen Rinde in ihrer Heimat Nordamerika arzneilich gebraucht wird und nach Carl Mohrberg[1]) mehrere uns hier angehende Stoffe enthält. Zunächst findet sich in ihr ein durch Bleiessig fällbares **Cephalanthussaponin** mit allen physikalischen und pharmakologischen Eigenschaften eines solchen. So wirkt es namentlich ausgesprochen hämolytisch. Seine Menge ist aber so gering, daß Mohrberg keine Analyse davon machen konnte. Wohl aber findet sich daneben eine andere Substanz, welche wohl als physiologischerweise daneben vorhandenes präformiertes, intermediäres Glykosid, also als ein **Anfangssapogenin** angesehen werden kann, nämlich das **Cephalanthin**[2]). Mohrberg fand bei seinen Analysen des Cephalanthins im Durchschnitt 67,19% C und 8,71% H, woraus er die Formel $(C_{11}H_{17}O_3)_2 = C_{22}H_{34}O_6$ herleitet, die 67,01% C und 8,62% H erfordert. Ihre Molekülgröße berechnet sich auf 394 und wurde zu 330 durch die Gefrierpunktserniedrigung der Eisessiglösung festgstellt. Möglicher- ja wahrscheinlicherweise ist es richtiger, die gefundenen Werte auf die kleinere Formel $(C_{11}H_{16}O_3)_2$ zu beziehen, die 67,30% C und 8,22% H erfordert. Diese Substanz ist nämlich nicht nur mit dem Argyrin $C_{21}H_{30}O_6$, sondern auch mit dem Entadasapogenin $C_{14}H_{22}O_3$ und dem Verbascumsapogenin $C_{15}H_{24}O_3$ homolog, wofern man von der Molekülgröße absieht. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol und Essigäther. Mit konz. Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, α-Naphtholschwefelsäure und Thymolschwefelsäure gibt es eine für Saponine und Anfangssapogenine charakteristische Rotfärbung. Beim Verdampfen mit starker Salzsäure färbt es sich violett. Seine Wirkung bei Einspritzung ins Blut ist, wie ich an verschiedenen Tierarten dartun konnte, die eines exquisiten Blutgiftes. Die Tiere erkranken unter Hämoglobinurie und Methämoglobinurie, während bei direktem Zusatz zu verdünntem Blute wohl der Unlöslichkeit wegen von Mohrberg keine hämolytische Wirkung wahrgenommen werden konnte. Wird das Cephalanthin in Alkohol gelöst, unter Zusatz von 3% Schwefelsäure in Röhren eingeschmolzen und auf 120° erhitzt, so findet, wie Mohrberg[3]) meint, eine weitere Zerlegung nach folgender Formel statt:

$$C_{22}H_{34}O_6 + 3\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{28}O_3.$$

Diese Formel verlangt vom Aglykon 68,02%; gefunden wurden 68,10%. Die Elementaranalyse dieser als **Cephalantheins** bezeichneten Substanz ergab im Mittel 71,74% C und 10,02% H. Die Formel $C_{16}H_{28}O_3$ verlangt 71,64% C und 10,45% H, die Formel $C_{16}H_{26}O_3$

---

1) Mohrberg, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert 8, 34 [1892].
2) Mohrberg, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert 8, 23 [1892].
3) Mohrberg, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert 8, 30 [1892].

verlangt 72,12% C und 9,85% H. Ich beziehe die gefundenen Werte auf diese Formel. Das Cephalanthein ist also ein **Endsaponin,** dessen Bildung nach der Formel erfolgt:

$$\underset{\text{Cephalanthin}}{C_{22}H_{32}O_6} + 3\,H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Cephalanthein}}{C_{16}H_{26}O_3}$$

Das Cephalanthein kann der Formel nach als ein Dimethylderivat des Herniariasapogenins angesehen werden. Der abgespaltene Zucker ist gärungsfähig und bildet ein gut krystallisierendes Osazon von der Formel $C_6H_{12}O_6$.

Von anderen saponinhaltigen Pflanzen unserer Familie nennt Steinmann[1]) noch *Mitchella repens* L. und Greshoff[2]) *Mussaenda frondosa* L. Bei letzterer sitzt das Saponin in der Rinde.

Caincin.

Benennung: François, Pelletier und Caventou[3]) haben schon vor 80 Jahren diesen Namen einer von ihnen dargestellten Substanz der Caincawurzel gegeben. Der daneben auch noch gebrauchte Name Caincasäure ist für die in Rede stehende Substanz fallen zu lassen, da sie zu den neutral reagierenden Saponinen gehört. Über die wirkliche Caincasäure wird weiter unten die Rede sein.

Vorkommen: Caincin findet sich neben Caincasäure in der als *Radix Caincae* früher offizinellen Wurzel von *Chiococca brachiata* R. et P. (Rubiaceae), welche die beiden früheren Arten *Chiococca anguifuga* Mart. und *Chiococca racemosa* Jacq. in sich begreift.

Darstellung: Nächst den Entdeckern hat sich namentlich Rochleder[4]) mit der Darstellung und der Analyse unserer Substanz beschäftigt. Nach ihm wird das alkoholische Dekokt der Wurzel mit neutralem Bleiacetat gereinigt und aus dem Filtrate dieser Fällung, welche die Caincasäure einschließt, das Caincin mittels Bleiessig ausgefällt. Der nach dem Auswaschen in Wasser suspendierte Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und der Verdampfungsrückstand des Filtrats vom Schwefelblei mit Alkohol aufgenommen.

Zur weiteren Besprechung müssen wir erst auf die Caincasäure eingehen.

Caincasäure.

$C_{22}H_{36}O_{10}$ oder $2\,C_{22}H_{36}O_{10}—H_2O$.

Benennung: Der Name Caincasäure kann sich naturgemäß nur auf eine sauer reagierende Substanz beziehen. Eine solche ist in der Tat in der Caincawurzel enthalten und hat offenbar François, Pelletier und Caventou veranlaßt, diese Bezeichnung zu wählen.

Vorkommen: Wie bei Caincin.

Darstellung: Die alkoholische Auskochung der Caincawurzel wird mit neutralem Bleiacetat gefällt. Dieser Niederschlag gibt nach Beseitigung des Bleis durch Schwefelwasserstoff die Caincasäure, welche aus Alkohol in Krystallen anschießt. Sehr oft ist nun bei den bisherigen Untersuchungen über die Caincawurzel die Caincasäure mit dem Caincin gemischt worden, da man der vorgefaßten Meinung war, beide seien identisch. Obige Formel kann sich daher vielleicht auf ein Gemisch von Caincasäure und Caincin beziehen.

Zusammensetzung: Nach mehrmaligem Wechsel der Formel hat Rochleder[5]) schließlich durch mehrmaliges Umreinigen eine Substanz erhalten mit 57,41% C und 7,86% H. Diese Werte passen zu der Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$, welche 57,36% C und 7,88% H verlangt. Rochleder selbst bezieht die Werte auf die Formel $C_{40}H_{64}O_{18}$. Nach langem, sehr energischem Trocknen bei über 110° fand er als Mittel von fünf Analysen 58,23% C und 7,78% H. Dies entspricht $(C_{22}H_{36}O_{10})_2—H_2O$, wozu 58,50% C und 7,81% H erforderlich sind. Es entspricht aber auch $(C_{40}H_{64}O_{18})_2 — H_2O$; diese Formel, auf die Rochleder seine Werte bezieht, verlangt 58,32% C und 7,66% H).

---

1) Steinmann, Amer. Journ. of Pharmacy **1887**, 229.

2) Greshoff, Pharmaz. Centralhalle **1892**, 743.

3) François, Pelletier u. Caventou, Annales de Chim. et de Phys. [2] **44**, 296 [1829]. — Liebig, Poggendorffs Annalen **21**, 38 [1805].

4) Rochleder u. Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chemie **51**, 415 [1850]. — Rochleder, Journ. f. prakt. Chemie **85**, 284 [1862]; **102**, 16 [1867].

5) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **56**, 41 [1867].

Eigenschaften: Die Caincasäure bildet feine seidenglänzende Nadeln von anfangs kaum wahrnehmbarem, später aber bitterem und zusammenziehendem Geschmacke und saurer Reaktion. Sie ist in Wasser schwer löslich, nach Zusatz von einer Spur Alkali aber leicht löslich. In Alkohol löst sie sich in der Hitze reichlich und krystallisiert beim Abkühlen zum Teil wieder aus. Die caincasauren Alkalisalze sind in Wasser und in Weingeist löslich. Auch das neutrale Baryt- und Kalksalz ist wasserlöslich. Bei Zusatz von überschüssigem Kalkwasser scheiden sich Flocken von caincasaurem Kalk ab. Eisenoxydsalze fällen die Caincasäure nicht. Erhitzt, verbrennt sie mit Weihrauchgeruch.

Spaltungsprodukte: Beim vorsichtigen Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zerfällt sie in **Zucker** und eine in Wasser unlösliche Substanz, $C_{36}H_{56}O_9$, entsprechend 68,36% C und 8,93% H, die von Rochleder und Hlasiwetz als **Chiococcasäure** bezeichnet wird. Kocht man dagegen die Caincasäure energisch mit alkoholischer Salzsäure, so wird statt der Chiococcasäure **Caincetin** nach folgender Formel gebildet:

$$\underset{\text{Caincasäure}}{C_{40}H_{56}O_{18}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Caincetin}}{C_{22}H_{34}O_3} + \underset{\text{Glykose}}{3\,C_6H_{12}O_6}$$

Rochleder fand für das Caincetin 76,35% C und 9,82% H. Die obige Formel verlangt 76,30% C und 9,83% H. Das Caincetin gehört in gewissem Sinne doch in die Gruppe der Anfangssapogenine, obwohl sich weiterer Zucker daraus nicht abspalten läßt. Es läßt sich nämlich nach Rochleder[1]) mit Hilfe der Kalischmelze weiter zerlegen in **Caincigenin** und **Buttersäure.** Das Caincigenin $C_{14}H_{24}O_2$ mit 74,93% C und 10,89% H kann seiner Formel nach als ein Dimethyl-Äscigenin aufgefaßt werden. Durch dieses Endprodukt der Spaltung ist der Saponincharakter des Mutterglykosides genügend charakterisiert.

Wirkung: Eine von P. Hoffmann auf meine Veranlassung dargestellte Caincasäure wirkte bei orientierenden Versuchen, die ich damit machte, neutralisiert noch bei 10 000-facher Verdünnung auf Kaninchenblut typisch hämolysierend.

Anwendung: Nicht nur die Radix Caincae, sondern auch das Extrakt daraus und die Caincasäure von François[2]) wirkten älteren klinischen Berichten zufolge wassertreibend und purgierend, gelegentlich auch brecherregend.

Polygalasäure und Senegin.

$C_{22}H_{36}O_{10}$ (?) $C_{18}H_{28}O_{10}$.

Benennung: Der Name *acide polygalique* stammt von Pechier[3]) und von T. Quévenne[4]). Ich habe daraufhin das saure Glykosid der Wurzel der Polygala Senega als Polygalasäure bezeichnet und das nicht saure mit dem ebenfalls schon früher für einen kratzenden Extraktivstoff der Senegawurzel benutzten Namen Senegin. Der erste Darsteller dieses Stoffes, Gehlen[5]), sowie der folgende Darsteller Barthol. Trommsdorf[6]) benutzen diesen Namen allerdings noch nicht. Dieser ist vielmehr von Gmelin eingeführt worden. Bolley[7]) erklärte das Senegin für identisch mit dem Saponin der weißen Seifenwurzel, wodurch der Name Senegin wieder überflüssig wurde.

Vorkommen: In der Wurzel von *Polygala Senega* L. und von *Polygala Senega* var. *latifolia* L.[8]) (Polygalaceae). Letztere Wurzel war fälschlich längere Zeit als von *Polygala Boykinii* Nuttal stammend angesehen worden. Nach meinen Versuchen ist zwischen beiden Wurzeln bei gleicher Dicke in bezug auf den Glykosidgehalt kein wesentlicher Unterschied. Auch der Unterschied zwischen einer nördlichen und einer südlichen Senegawurzel läuft auf die beiden genannten Pflanzen hinaus. Neben den beiden Saponinen enthalten beide Drogen Salicylsäuremethylester.

---

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chemie **51**, 415 [1850]; **85**, 284 [1862]; **102**, 16 [1867].

[2]) François, Journ. gén. de Méd. 1829, Sept., S. 408. — Lefort, Réc. périod. de la Soc. de Méd. [3] **14**, 165.

[3]) Pechier, Repert. f. d. Pharmazie **11**, 158 [1821].

[4]) Quévenne, Journ. de Pharmacie **22**, 460 [1836]; **23**, 270 [1837].

[5]) Gehlen, Berliner Jahrb. f. Pharmazie **10**, 112 [1804].

[6]) Trommsdorf, Pharmaz. Centralbl. **1832**, 30. Juni.

[7]) Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **40**, 211 [1854].

[8]) J. U. Lloyd u. C. H. Lloyd, Amer. Journ. of Pharmacy **1881**, Oct. — J. U. Lloyd, Pharmaz. Rundschau **1889**, 86, 191. — John Maish, Amer. Journ. of Pharmacy **1889**, 449.

Darstellung: Das eingeengte Dekokt der vorher mit Äther extrahierten Senegawurzel wird noch heiß neutralisiert und nach dem Filtrieren mit neutralem Bleiacetat ausgefällt und nach längerem Erkalten abfiltriert. Dieser Niederschlag enthält die Polygalasäure, sie wurde bereits von Pechier fast ebenso gewonnen. Das Filtrat enthält das Senegin, welches mittels Bleiessig niedergeschlagen wird. Quévenne nennt sonderbarerweise gerade dieses Polygalasäure. Die beiden Bleiniederschläge werden in der bei der Quillajasäure und dem Quillajasapotoxin angegebenen Weise zersetzt und weiter behandelt. Auskochen der Schwefelbleiniederschläge ist hier besonders notwendig, da sonst ein erheblicher Teil der Glykoside verloren geht.

Zusammensetzung: Die bisher gemachten Analysen der Saponine der Senega sind ungenügend, um eine scharfe Scheidung zu machen und beide richtig zu charakterisieren. Sie können nur als erste Orientierung angesehen werden.

Autor	% C	% H	Formel	
Kruskal[1] .	51,81	7,34	$C_{22}H_{37}O_{13}$ oder $C_{17}H_{26}O_{10}$	Senegin
Bolley[2] ...	53,58	6,23	$C_{18}H_{28}O_{10}$	
v. Schulz[3].	53,18	6,84		
Funaro[4] ..	54,13	7,45	$C_{32}H_{52}O_{17}$ oder $C_{19}H_{30}O_{10}$	
Quévenne[5]	55,70	7,53	$C_{20}H_{32}O_{10}$	
v. Schulz[3].	57,95	7,32	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Polygalasäure?

Die Tabelle gibt die Durchschnittswerte der Analysen der einzelnen Autoren wieder. Da die vier Analysen von v. Schulz sich auf ein sorgfältig gereinigtes Senegin beziehen und gut untereinander sowie auch zu den Analysen von Funaro stimmen, so haben wir ein Recht, diese zu bevorzugen. Die Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$ verlangt 53,46% C und 6,93% H. Sie dürfte daher der richtigste bisher gewonnene Ausdruck für die Zusammensetzung des Senegins sein. Über die Molekülgröße wissen wir nichts. Die Polygalasäure hat offenbar einen höheren Kohlenstoffgehalt als das Senegin. Da von v. Schulz nur eine Analyse vorliegt und auch diese nicht auf eine aus der neutralen Bleiacetatfällung gewonnene Substanz sich bezieht, so kann ich sie nicht als beweisend ansprechen.

Eigenschaften: Im großen und ganzen verhalten sich Polygalasäure und Senegin analog der Quillajasäure und dem Quillajasapotoxin. Wie die Quillajasäure energisch etwas Farbstoff und anorganische Stoffe, besonders Kalk, zurückhält, so auch die Polygalasäure. Wie die Quillajasäure selbst aus dünnen Lösungen leicht durch Ammonsulfat auszufällen ist, so gelang mir[6] dies auch bei der Polygalasäure. Auf ein Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid wirkt die Polygalasäure namentlich in der Wärme reduzierend; ebenso wird ammoniakalisches Silbernitrat beim Kochen reduziert, Fehlingsche Lösung aber nicht. Beides gilt auch von der Quillajasäure. In Alkohol ist die Polygalasäure löslicher als das Senegin; auch in diesem Punkte ähnelt sie der Quillajasäure. Die Löslichkeit in kaltem Alkohol ist nach Kestner[7] größer als die der Quillajasäure. Auch in chloroformhaltigem Alkohol ist die Polygalasäure wenigstens in der Hitze löslich. Die von Schwefelblei adsorbierte Polygalasäure ist mit Wasser nicht in Lösung zu bringen, wohl aber mittels Auskochen mit Alkohol. Ob ähnlich wie beim Digitonin beim Reinigen die Löslichkeit der Polygalasäure in Wasser immer mehr abnimmt, ist ungenügend untersucht. Jedenfalls konnte v. Schulz ein sehr reines alkohollösliches, in Wasser aber fast unlösliches Glykosid aus der Senegawurzel darstellen, welches in hohem Grade pharmakologisch wirksam war und die oben angeführte Formel der Polygalasäure ergab. Gegen konz. Schwefelsäure verhalten sich Polygalasäure und Senegin wie die andern Saponine, d. h. sie geben auf dem Uhrglas namentlich beim Erwärmen eine langsam vom Rande her fortschreitende Rotviolettfärbung. Zusatz eines Kaliumbichromatkörnchens färbt die Lösung ins Grüne um. Fröhdes Reagens färbt sich nach Atlaß[8]) mit

[1]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **6**, 27 [1891].
[2]) Bolley, s. das Zitat auf der vorigen Seite.
[3]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **14**, 87 [1896].
[4]) Funaro, Gazetta chimica ital. **19**, 21 [1889].
[5]) Quévenne, s. das Zitat auf der vorigen Seite.
[6]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis der Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 27—28.
[7]) Kestner, Sitzungsber. d. Dorpater Nat.-Forsch.-Ges. **13**, 289 [1897].
[8]) Atlaß, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. v. Kobert **1**, 65, 68 [1888].

Senegin blau und bei Wasserzusatz rot; Polygalasäure färbt sich nach demselben Autor weder blau noch rot, sondern rein violett. Polygalasäure färbt sich nach Ciupercesco[1]) mit Alkalien grünlich. Im übrigen sei auf das bei Quillajasäure und Sapotoxin Gesagte verwiesen.

Spaltungsprodukte: Nur Funaro hat bisher eine Spaltungsformel und zwar für Senegin aufgestellt:

$$\underset{\text{Senegin}}{C_{32}H_{52}O_{17}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Seneginin}}{C_{20}H_{32}O_7} + 2\,C_6H_{12}O_6$$

Dieses Seneginin ist isomer mit Maclayetin und steht dem Randiasapogenin $C_{20}H_{34}O_7$ nahe. Es scheint ein Anfangssapogenin zu sein. Das entsprechende Endsapogenin dürfte die Formel haben $C_{14}H_{22}O_2$.

Wirkung: Schon Quévenne[2]) hat beachtenswerte Versuche über die Wirkung des Senegins auf Tiere angestellt. Die ersten Versuche an Menschen mit dieser Substanz machte D. v. Schroff[3]). Alle diese Angaben wurden von J. Atlaß[4]) erweitert und ergänzt. Nach diesen Autoren wirkt das Senegin dem Quillajasapotoxin analog, aber 10 mal schwächer. Die Versuche über die Wirkung der Polygalasäure bedürfen der Wiederholung.

Anwendung: Die Senegawurzel ist ein uraltes Volksmittel der Senekaindianer gegen Schlangenbiß. 1735 wurde sie dem Heilmittelschatze der gebildeten Welt durch Tennent[5]) einverleibt und gegen fast alles im Laufe der Zeit versucht. Jetzt ist sie lediglich noch als Expektorans im Gebrauche und deshalb in allen Staaten offizinell.

Anhang: In Mexiko wird nach Maish[6]) die *Polygala mexicana* in analoger Weise benutzt und dürfte zwei verwandte oder identische Saponinsubstanzen enthalten. In *Polygala venenosa* Juss. fanden Greshoff[7]) und Boorsma[8]) ebenfalls zwei Saponine, von denen eins schon durch neutrales Bleiacetat, das andere erst durch Bleiessig fällbar ist. Weiter sind als saponinhaltig durch Reuter[9]) die Wurzeln von *Polygala alba* Nutt. und durch Hanausek[10]) auch die von *Polygala amara* L. und von *Polygala major* Jacqu. erkannt worden. Von anderen Gattungen der Familie der *Polygalaceae* wissen wir bis jetzt über etwaigen Saponingehalt fast nichts. Nur G. Dragendorff[11]) sagt von der *Monnina polystachya* R. et P., daß sie einen saponinartigen Bestandteil Monninin enthält, und daß ihre Wurzel in Südamerika wie die Senega angewandt wird. Das gleiche gilt von anderen Species dieser Gattung. Auch in *Badiera diversifolia* D. C., die auf den Antillen wie Guajak benutzt wird, ist mit Wahrscheinlichkeit ein Saponin vorhanden.

Guajakrindensaponinsäure.

$(C_{21}H_{34}O_{10})$.

Benennung: Obiger Name ist von W. Frieboes[12]) eingeführt worden, der die ersten und bis jetzt einzigen Analysen dieser Substanz ausgeführt hat.

Vorkommen: Auf das Vorkommen einer saponinartigen Substanz in Holz und Rinde des Guajakbaumes, *Guajacum officinale* L. (Zygophyllaceae) hat zuerst E. Paetzold[13]) aufmerksam gemacht, nachdem vorher schon von anderer Seite ein derartiger Stoff in den Blättern und Samen dieses Baumes beobachtet worden war. Nach Schaer[14]) findet es sich am reich-

---

[1]) Ciupercesco, Bull. de l'Assoc. pharm. de Roumanie **1903**, Nr. 1.

[2]) Quévenne, Journ. de Pharmacie **22**, 460 [1836]; **23**, 270 [1837].

[3]) v. Schroff, Lehrb. d. Pharmakol. Wien 1868, S. 390—392.

[4]) Atlaß, l. c. S. 69—99.

[5]) Tennent, Physical Disquisitions, Tome II, London 1735; Essays on the pleuresy, Philadelphia 1736; Pensylvanian Gazette **1739**, Nr. 555.

[6]) Maish, Amer. Journ. of Pharmacy **1886**, 72; Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **9**, 219 [1899].

[7]) Greshoff, Tweede Verslag n. h. onderz. v. d. Plantenst. v. Nederl. Indie **1898**, 34.

[8]) Boorsma, Meded. uit's lands plantentuin **31** [1900].

[9]) Reuter, Pharmaz. Centralhalle **1889**, 609.

[10]) Hanausek, Chem.-Ztg. **1892**, 1295.

[11]) Dragendorff, Heilpflanzen usw. Stuttgart 1898, S. 349.

[12]) Frieboes, Beiträge z. Kenntnis d. Guajakpräparate. Rostocker Preisschrift. Stuttgart 1903, S. 35.

[13]) Paetzold, Beiträge z. pharmakogn. u. chem. Kenntnis des Harzes u. Holzes von Guajacum off. sowie des Palo balsamo. Diss. Straßburg 1901, S. 54.

[14]) Schaer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 131 [1902].

lichsten in der Rinde, weniger im Splintholz, noch weniger im Kernholz und am wenigsten im Guajak-Harz.

Darstellung: Aus den konzentrierten und neutralisierten wässerigen Dekokten der im Soxhletschen Apparate mit Benzol erschöpften Rinde schlug Frieboes[1]) die Saponinsäure mittels neutralem Bleiacetat nieder und isolierte sie aus diesem Niederschlag nach Analogie der Quillajasäure. Fast die Gesamtmenge der Rindensaponinsäure bleibt am Bleisulfidniederschlag haften, da sie in Wasser unlöslich ist; Das Auskochen des Bleiniederschlages mit Alkohol ist daher unerläßlich. Die Ausbeute der Rinde an Saponinsäure beträgt nach Frieboes 1,7%.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt von 4 Analysen im offenen Rohre mit Sauerstoffdurchleitung ergab 56,29% C und 7,73% H. Die Formel $C_{21}H_{34}O_{10}$ verlangt 56,46% C und 7,70% H. Molekulargewichtsbestimmungen liegen nicht vor, jedoch dürfte die Formel mindestens zu verdoppeln sein.

Eigenschaften: Die Guajakrindensaponinsäure bildet ein bräunlichweißes, nicht ganz aschefreies Pulver, dessen Staub die Schleimhäute reizt. In Wasser ist es nur 1 : 400 beim Erwärmen löslich, in der Kälte noch weniger. Die Lösung reagiert sauer. Das saponinsaure Natrium, Kalium und Ammonium hingegen sind in Wasser leicht löslich. In abs. Alkohol löst sich die freie Säure in der Wärme mehr als 20 proz.; beim Abkühlen erstarrt die Lösung, da die Säure ausfällt. Sie ist nämlich in kaltem abs. Alkohol nur 1 : 80 löslich. In heißem Isobutylalkohol löst sie sich 1 : 60, fällt aber beim Erkalten aus. In Äther ist sie völlig unlöslich. In Mandelins Reagens löst sich die Guajaksaponinsäure erst braungrün, dann violett und zuletzt rosarot. Im Stadium der Violettfärbung zeigt das Gemisch einen scharfen Absorptionsstreifen im Gelb. Meckes Reagens (selenige Säure gelöst in konz. Schwefelsäure) gibt nach Frieboes[2]) eine prachtvolle violette Farbenreaktion noch bei sehr großer Verdünnung des Giftes. Man kann damit den Sitz der Saponine in der Droge nachweisen. Übergießt man einige Körnchen der Saponinsäure auf dem Uhrglas mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch erst braun, dann vom Rande her rotviolett und zuletzt blauviolett. Vor dem Spektroskop sieht man einen breiten Absorptionsstreifen im Grün. Übergießt man die Saponinsäure mit Schwefelsäure und setzt vorsichtig eine wenig verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, so erfolgt Blaufärbung und noch bei großer Verdünnung mit konz. Schwefelsäure Dichroismus. Millons Reagens ruft beim Erhitzen mit ungereinigter Saponinsäure intensive Rotfärbung hervor. Je öfter man das Präparat gereinigt hat, desto mehr schwindet diese Reaktion. Löst man die Saponinsäure in eisenoxydhaltigem Eisessig und unterschichtet vorsichtig mit eisenoxydhaltiger konz. Schwefelsäure (Kilianis Reagens auf Digitoxin und Digitalin), so entsteht nach Frieboes[3]) ein roter und ein blauer Ring an der Grenzschicht. Ein Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid wird durch unsere Saponinsäure gebläut. Bromwasser ruft in einer 1 proz. Lösung von guajakrindensaponinsauren Alkalien einen voluminösen Niederschlag hervor. Ebenso wirken alle Säuren sowie auch gesättigte Kochsalzlösung und Ammonsulfatlösung[4]). Auch Bariumhydrat, neutrales Bleiacetat, Bleiessig sowie neutrales und basisches Thalliumacetat geben Niederschläge. Die Thalliumniederschläge lösen sich beim Erhitzen und kehren beim Abkühlen wieder. Auch Gerbsäure gibt einen Niederschlag; dieser ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Kaliumpermanganat wird rasch entfärbt. 1 proz. Goldchloridlösung gibt mit 1 proz. Lösung unserer Säure nur in der Hitze Reduktion. Silbernitrat wird ebenfalls nur in der Hitze reduziert. Auch Fehlingsche Lösung wird beim Kochen reduziert. Setzt man zu einer natronlaugehaltigen Saponinsäurelösung Kupfersulfat, so bildet sich ein Niederschlag von Saponinkupfer. Seignettesalz löst diesen nicht auf.

Über **Spaltungsprodukte** und **Derivate** ist nichts weiter bekannt geworden, als daß ein **Guajakrindensaponinsäure-Sapogenin** und ein Gemisch von Zuckern beim Spalten entsteht. Rosenthaler[5]) konnte einen dieser Zucker als **Pentose** charakterisieren.

Verhalten im Organismus: Die Guajaksaponine werden im Organismus, wie Frieboes[6]) nach Einnehmen von 1 g Guajakrindensaponinsäure an sich selbst nachweisen konnte, zum

---

[1]) Frieboes l. c. S. 33—34.
[2]) Frieboes l. c. S. 55.
[3]) Frieboes l. c. S. 57.
[4]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903, S. 27.
[5]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **243**, 247 [1905].
[6]) Frieboes, Beiträge z. Kenntnis d. Guajakpräparate. Rostocker Preisschrift. Stuttgart 1903, S. 68.

Teil unverändert resorbiert und durch den Harn ausgeschieden. Es gelang Frieboes, aus dem Harn nach der Bleimethode das Glykosid wieder abzuscheiden.

Wirkung: Die Giftigkeit der innerlich verabfolgten Guajakrindensaponinsäure ist minimal, da Frieboes nach einem ganzen Gramm derselben keinerlei Erkrankungserscheinungen zeigte. Auch auf Fische wirkt sie viel schwächer als die meisten Saponine. Eine hämolytische Wirkung ist vorhanden; aber auch diese wird von Frieboes (im Gegensatz zu einigen anderen Autoren) für nicht sehr stark erklärt. Die intravenöse Injektion der enormen Dose von 800 mg vermochte einen kleinen Hund von nur 6 kg nur vorübergehend unwohl zu machen. Das Sapogenin der Guajakrindensaponinsäure wirkt dach Halberkann[1]) ebenfalls schwächer als andere Sapogenine.

Anwendung: Die alte volkstümliche Guajakkur der Syphilis benutzte die Rinde des Baumes mit; die neueren Pharmakopöen haben die Rinde und unser Arzneibuch sogar auch den Splint beseitigt. Damit ist eine Mitwirkung der Saponine ausgeschlossen worden. Das Loblied Ulrich von Huttens auf die Guajakkur der Syphilis paßt daher auf das jetzt offizinelle Präparat nicht mehr.

Neutrales Guajakrindensaponin.

$C_{22}H_{36}O_{10}$.

Benennung: Obiger Name ist von dem Entdecker W. Frieboes[2]) eingeführt worden. Der Zusatz „neutrales" ist durchaus notwendig, da die Nachuntersucher meist ein nicht neutrales Präparat in den Händen gehabt haben. Unter dem Namen Guajakrindensaponin ohne diesen Zusatz kommt nämlich ein Gemisch der Saponinsäure mit dem neutralen Saponin in den Handel.

Vorkommen: Das neutrale Glykosid findet sich überall neben der Guajakrindensaponinsäure, aber stets in kleinerer Menge.

Darstellung: Aus dem Filtrate der Guajakrindensaponinsäurefällung wird durch einen Überschuß von Bleiessig das neutrale Guajakrindensaponin fast quantitativ niedergeschlagen und daraus in analoger Weise wie die Saponinsäure gewonnen. Die Ausbeute der Rinde an dem neutralen Saponin beträgt im günstigsten Falle 0,3%, d. h. fast sechsmal weniger als die Ausbeute an der Saponinsäure. Aus diesem Grunde enthält auch das Handelspräparat des Guajakrindensaponins viel weniger neutrales als saures Glykosid.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt von zwei Elementaranalysen von Frieboes[3]) im offenen Rohr mit Sauerstoffüberleitung ergab 57,56% C und 8,07% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$, welche 57,39% C und 7,8% H verlangt. Die Molekulargröße ist nicht bekannt, doch dürfte sie kleiner sein als die der Saponinsäure.

Eigenschaften: Im Gegensatz zur Saponinsäure ist das neutrale Glykosid in Wasser schon 1 : 5 löslich. Die Löslichkeit in Alkohol ist doppelt so stark als die der Saponinsäure. Mit neutralem Bleiacetat sowie mit Thalliumacetat bildet es keinen Niederschlag, wohl aber mit Bleiessig. Gesättigte Kochsalzlösung wirkt auf die Saponinsäure energischer fällend als auf das neutrale Glykosid. Ein analoger Unterschied besteht im Verhalten der 1 proz. Lösung beider Substanzen gegen gesättigtes Ammonsulfat[4]). Während die Lösung der Säure beim Zusatz des gleichen Volumens der Sulfatlösung völlig ausgefällt wird, ist beim neutralen Saponin dazu das sechsfache Volumen des Reagens nötig, um die Abscheidung sofort vor sich gehen zu lassen. Fehlingsche Lösung wird nur von der Saponinsäure, aber nicht vom neutralen Saponin reduziert. Ein Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid wird dagegen von beiden Saponinen reduziert; das gleiche gilt von Goldchlorid und ammoniakalischer Silbernitratlösung. Barythydrat sowie Gerbsäure wirken bei beiden Substanzen fällend, Bromwasser nur bei der Säure. Mit Salzsäure angesäuerte Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure fällen das neutrale Glykosid. Bei dem sauren Glykosid kommen diese Fällungsmittel nicht in Betracht, weil schon Salzsäure allein fällend wirkt. Angesäuerte Jodjodkaliumlösung wirkt ähnlich. Von Kupfersulfat und Natronlauge werden beide Glykoside niedergeschlagen. Ebenso treten die oben angeführten Farbenreaktionen des sauren Glykosides auch bei dem neutralen ein.

---

[1]) Halberkann, Biochem. Zeitschr. **19**, 51 des Sep.-Abdr. [1909].
[2]) Frieboes l. c. S. 35.
[3]) Frieboes l. c. S. 62.
[4]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 26—27.

Verhalten im Organismus: Frieboes konnte nach Einnahme von 1 g des neutralen Saponins einen Teil davon unverändert in seinem Harn nachweisen.

Wirkung: Die Wirkung des neutralen Guajakrindensaponins ist noch viel schwächer als die des sauren Glykosides, so daß das neutrale für das praktische Leben als ungiftig bezeichnet werden muß. Dies ergeben nicht nur die Versuche von Frieboes[1]), sondern auch meine eigenen[2]). Wenn man berücksichtigt, daß ein so angesehener und vorsichtiger Hygieniker wie Geh. Rat Hofmann[3]) in Leipzig selbst die giftigen Quillajasaponine für Schaumgetränke freigegeben wissen will, so kann man gegen die Verwendung der viel, viel harmloseren Guajaksaponine zu Schaumgetränken und Lebertranemulsionen noch viel weniger Einspruch erheben.

Anhang: Frieboes konnte nachweisen, daß die Blätter von *Guajacum officinale* L. ebenfalls zwei Saponine enthalten und zwar 0,90% des sauren und 0,15% des neutralen. Diese heißen **Guajakblättersaponinsäure** und **Guajakblättersaponin.** Sie geben die Reaktion mit Meckeschem Reagens, d. h. die Violettfärbung mit Selenschwefelsäure nicht, sondern färben sich damit braunrot. Sie können also nicht ohne weiteres als identisch mit den Rindensaponinen angesehen werden. Sie verhalten sich gegen alle Fällungsmittel analog den Rindenstoffen. Auch in der Wirkung herrscht qualitativ große Ähnlichkeit mit den Rindenstoffen, quantitativ aber fand ich[4]) die hämolytische Wirkung der Guajakblättersaponinsäure stärker als die der Guajakrindensaponinsäure. Die Wurzel des Guajakbaumes enthält nach Frieboes[5]) ebenfalls Saponin, und zwar besonders in Rinde und Splint. Die mit Guajacum officinale nahe verwandte *Bulnesia Sarmienti* Lor. enthält nach Frieboes[6]) ebenfalls Saponin. Die Rinde war nicht zu beschaffen; wohl aber ließ es sich im Splint nachweisen.

Der zu derselben Familie der *Zygophyllaceae* gehörige Baum *Balanites Roxburghii* Planchon, welcher in Vorderindien heimisch ist, enthält nach Dymock[7]) in der Frucht ein Saponin und nach G. Watt[8]) im Fruchtfleisch ein Waschmittel für Seidenstoffe. Daraufhin analysierte L. Weil[9]) die Pulpa der Früchte und fand darin 7,2% eines Saponins, welches er mit dem Namen **Balanitessaponin** belegt hat. Der Durchschnitt zweier Analysen ergab 51,57% C und 7,10% H. Die Formel $(C_{18}H_{28}O_{10})_{10} + H_2O$ verlangt 51,62% C und 7,07% H. Es entzieht noch in 18 000facher Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung den roten Blutkörperchen des Rinderblutes Hämoglobin.

Aesculussaponin.

$C_{16}H_{24}O_{10}$.

Benennung: In der Roßkastanie sind verschiedene Saponine nachgewiesen, welche scharf auseinandergehalten werden müssen. Der obige Name ist von L. Weil[10]) für das von ihm zuerst analysierte eingeführt worden.

Vorkommen: Weil fand in den Kotyledonen der Früchte von *Aesculus Hippocastanum* L. (Hippocastanaceae) neben viel Stärke und Zucker ein Saponin, und zwar in einer Menge von 11%. *Aesculus Pavia* L. scheint sich ganz ebenso zu verhalten. Das Vorkommen saponinartiger Stoffe in diesen Pflanzen ist längst bekannt[11]). In Amerika gilt dasselbe von *Aesculus californica* Nutt. Da die saponinreiche Familie der Sapindaceen mit der der Hippocastanaceen ungemein nahe verwandt ist, ist das Vorkommen von Saponinen in beiden nicht zu verwundern.

---

[1]) Frieboes, Beiträge z. Kenntnis d. Guajakpräparate. Rostocker Preisschrift. Stuttgart 1903, S. 70 u. 74.

[2]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 79.

[3]) Hofmann, Pharmazeutische Zeitung **1909**, 907.

[4]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903, S. 90—91.

[5]) Frieboes, l. c. S. 78.

[6]) Frieboes, l. c. S. 82.

[7]) Dymock, Pharmacographia indica **1**, 284.

[8]) Watt, Dictionary of the economie products of India **1**, 363.

[9]) Weil, Beiträge z. Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung. Diss. Straßburg 1901, S. 42.

[10]) Weil, Beiträge z. Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung. Diss. Straßburg 1901, S. 32, 56.

[11]) Frémy, Annales de Chim. et de Phys. **58**, 101 [1860].

Darstellung: Frisch eingesammelte reife Roßkastanien werden geschält, die Kotyledonen auf dem Reibeisen zerrieben, bei unter 56° getrocknet (sonst verkleistert die Stärke) und im Mörser gepulvert. Das gelblichweiße Pulver wird erst mit Petroläther und zuletzt mit Chloroform entfettet. Die Fettmenge beträgt 10%. Alsdann wird das Saponin mit kochendem Alkohol ausgezogen und aus dem Filtrat durch Abkühlen und Ätherzusatz niedergeschlagen. Zu weiterer Reinigung löst man das niedergeschlagene Pulver in Wasser, fällt mit neutralem Bleiacetat Verunreinigungen aus und schlägt aus dem Filtrate davon das Saponin mittels Bleiessig nieder. Aus diesem Niederschlag wird es nach Beseitigung des Breis wiederum mit kochendem Alkohol extrahiert und von neuem durch Abkühlen und Ätherzusatz niedergeschlagen. Nach der für Weil patentlich geschützten Darstellung wird die Reinigung des Rohsaponins nicht mittels essigsaurem Blei, sondern mittels Bleihydroxyd in alkoholischer Lösung des Glykosides vorgenommen, wobei Pflanzensäuren und Farbstoffe unlöslich werden.

Eigenschaften: Das Aesculussaponin schmeckt zunächst auf der Zunge mild, macht aber nachher im Halse Kratzen. Sein Staub reizt das Auge und löst Niesen aus. In kaltem und warmem Wasser sowie in 80 proz. Chloralhydratlösung ist es in jedem Verhältnis löslich, daher auch reichlich in wasserhaltigem Alkohol. In abs. Alkohol ist es nur in der Siedehitze löslich. Auch Eisessig, Methyl- und Isobutylalkohol sowie selbst heißer Essigäther lösen. Äther und Chloroform lösen dagegen gar nicht. Dialysierbar ist unser Saponin in geringem Grade. Konz. wässerige Lösungen sind gummiartig, kleben und schäumen stark. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig sowie von Barythydrat gefällt. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Kochen reduziert, ein Gemisch von Ferricyankalium und Eisenchlorid schon in der Kälte. Konz. Schwefelsäure wird erst rot, dann violett gefärbt. Kochen mit Alkalien spaltet Fettsäuren ab.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt zweier Elementaranalysen ergab 49,99% C und 6,47% H. Die Formel $C_{16}H_{24}O_{10}$ verlangt 51,06% C und 6,38% H.

Spaltungsprodukte: **Fettsäuren** wurden schon erwähnt. Beim Kochen unter vermindertem Druck mit verdünnter Schwefelsäure findet eine Zerlegung in **Sapogenin** und Zucker statt. Das Sapogenin fand Weil in Alkohol leicht löslich, bis auf einen geringen Rest auch in Chloroform löslich, in Äther schwer löslich, in Wasser unlöslich. Frisch dargestellt und noch feucht schäumt es mit Wasser. Den **Zucker** konnte Weil nicht zum Krystallisieren bringen. Ob er ein Gemisch ist, wurde nicht festgestellt.

Derivate: Durch Kochen des Aesculussaponins mit Benzoylchlorid und Natronlauge läßt sich ein **Benzoylester** herstellen. Daß eine **Bleiverbindung** und eine **Bariumverbindung** herstellbar ist, geht aus den Fällungsreaktionen hervor.

Wirkung: Die ersten Versuche mit rein dargestelltem Aesculussaponin hat W. v. Schulz[1]) gemacht. Die tödliche Dose bei intravenöser Einspritzung wurde als unter 4 mg pro kg Katze liegend gefunden. Barytbehandlung wirkte so stark entgiftend, daß 100 mg pro kg Katze bei intravenöser Einspritzung ohne Wirkung war. Die Grenze der totalen Auflösung von 1 proz. Kaninchenblut und Rinderblut liegt nach mir[2]) und nach Weil bei 1 : 12 000. Bei Vergleichen mit anderen Saponinen fand Reeb[3]), daß das Aesculussaponin schwächer als das Acacia- und das Teesamensaponin, aber stärker als das Balanitessaponin wirkt.

Argyraescin.

$C_{54}H_{86}O_{24}$ oder $C_{22}H_{36}O_{10}$.

Benennung: Diesen Namen gab Rochleder[4]); Frémy[5]) schreibt ihn Argyrescin. Die Rochledersche Schreibart ist aber die grammatisch richtigere, denn der Name soll bedeuten „silberglänzende Substanz aus Aesculus“.

Vorkommen: In den Kotyledonen der Kastanie, besonders vor der Reife. Bisweilen fand Rochleder statt des Argyraescins eine andere Substanz, $C_{26}H_{40}O_{12}$.

---

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat **16**, 108 [1896]; Pharmaz. Ztg. f. Rußland **1894**, Nr. 33.

[2]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903, S. 90.

[3]) Reeb, bei Weil, l. c. S. 67.

[4]) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **33**, 565 [1858]; **45**, 675 [1862]; **55**, 819 [1867]; **56**, 39 [1867]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 112 [1859]; Journ. f. prakt. Chemie **87**, 1 [1862]; **101**, 415 [1867]; **102**, 16 [1867].

[5]) Frémy, Annales de Chim. et de Phys. **58**, 101 [1860].

Darstellung: Der alkoholische Extrakt der entfetteten Kotyledonen wird in viel Wasser gelöst, mit neutralem Bleiacetat gereinigt und das Filtrat davon nach Zusatz von Alkohol mit Bleiessig ausgefällt. Dieser Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindunsten des Alkohols schießt das Argyraescin in Krystallen an.

Eigenschaften: Das Argyraescin krystallisiert aus wässerigem Alkohol nach Rochleder in sechsseitigen sehr kleinen Täfelchen in Form einer silberglänzenden Haut (daher der Name), während Frémy diese Krystalle für Gips anspricht. Im abs. Weingeist sowie aus Wasser erhält man es in Form eines Gummi. Es löst sich nach Rochleder nur schwer in Wasser, aber es löst sich zu einer schäumenden Flüssigkeit, während es nach Frémy in Wasser wie in Alkohol nur in der Hitze löslich ist und in der Kälte gelatiniert. Auch in mäßig konz. Essigsäure ist es löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Äther schleimig gefällt. Kalte konz. Schwefelsäure gibt damit nach Rochleder eine goldgelbe Lösung, die beim Eingießen in wenig Wasser sich blutrot färbt, während Frémy und Artault diese Färbung bestreiten.

Zusammensetzung: Die Formel $C_{27}H_{42}O_{12}$ sowie die des Homologen $C_{26}H_{40}O_{12}$ berechnet Rochleder aus seinen Analysen, während Artault de Vevey[1]) in Fortsetzung der Arbeiten von Frémy die Formel $(C_{27}H_{43}O_{12})_2$ für richtiger erklärt. Tatsächlich ergibt der Durchschnitt der 9 Analysen, welche Rochleder durch Kawalier[2]) hat machen lassen, und auf die er sich in der Schlußarbeit stützt, C = 57,37% und H = 7,70%, und zwar beziehen diese sich auf Substanzen, welche bei 130° getrocknet wurden und deren Wasserstoff daher eher zu niedrig als zu hoch gefunden werden mußte. Diese Werte passen aber auch zu der Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$, welche 57,39% C und 7,83% H erfordert. Zwei von Rochleder dann noch selbst ausgeführte Analysen ergaben etwas höhere Werte, nämlich 57,83% C und 7,77% H und passen zu der Formel $C_{27}H_{43}O_{12}$, die 57,96% C und 7,69% H erfordert. Sie spricht also für die Formel von Artault. Warum Weil bei seiner Untersuchung eine ganz anders zusammengesetzte Substanz gefunden hat, bleibt unerklärt.

Spaltungsprodukte: Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird eine Zerlegung in **Glykose** und ein in Wasser unlösliches **Anfangssapogenin** herbeigeführt, das von Rochleder als **Argyraescetin**, von Frémy als **Argyrenetin** und von Artault de Vevey als **Argyrin** bezeichnet wird. Der dritte Name ist der kürzeste und daher bequemste. Die Spaltungsformel lautet nach Rochleder $C_{27}H_{42}O_{12} = C_{21}H_{30}O_6 + C_6H_{12}O_6$ und nach den beiden anderen Autoren $C_{54}H_{86}O_{24} = C_{42}H_{62}O_{12} + 2\,C_6H_{12}O_6$. Das Argyrin hat nach Artault durchaus noch Saponincharakter und wurde von Frémy geradezu als ein Saponin bezeichnet. Seiner Formel nach steht es dem Anfangssapogenin des Saporubrins (S. 176) und des Cephalanthussaponins (S. 187) nahe und dürfte wie diese als intermediäres Glykosid anzusehen sein. Es ist ein gelblichgraues, harziges Pulver von lakritzenartigem Geruch, anfangs süßem, später sehr bitterem Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser, es sei denn, daß Alkali zugesetzt wird, leichter löslich in heißem Wasser. Diese Lösungen schäumen stark. In Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich, in Äther und schwefelsäurehaltigem Wasser ganz unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit stark rußender Flamme. Alle Lösungen opalescieren und fluorescieren. Der Staub des Argyrins reizt stark zum Niesen und ruft Leibschmerzen und Übelkeit hervor. Zerkocht man Argyraescin vorsichtig mit verdünnter Kalilauge, so tritt Spaltung in **Propionsäure** und **Propaescin** ein, während konz. Lauge sogleich Spaltung in Propionsäure und **Aescinsäure** bewirkt. Für letztere Spaltung stellt Rochleder die Formel auf $C_{27}H_{42}O_{12} + 2\,KOH = C_2H_5COOK + C_{24}H_{39}KO_{12}$. Ein Teil der Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$ und der Propaescinsäure $C_{51}H_{80}O_{22}$ ist in den Kotyledonen nach Rochleder[3]) bereits fertig gebildet vorrätig. Der Name Propaescinsäure stammt übrigens nicht von Rochleder, sondern von Kraut[4]). Die Propaescinsäure läßt sich mit Bleiessig fällen. Bei der Zerlegung dieses Niederschlags unter heißem Alkohol durch Schwefelwasserstoff geht sie in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen des rasch gewonnenen Filtrates aus. Ihr Kaliumsalz kann aus heißem Alkohol in Krystallen erhalten werden. Bei energischer Kalieinwirkung zerfällt sie in Aescinsäure und Propionsäure. Die Aescinsäure ist in frischem Zustande leicht in Alkohol löslich, nach langem Trockenliegen aber nicht mehr. Die frisch dargestellte läßt sich aus Alkohol in Krystallen gewinnen. Äther schlägt sie aus der

[1]) Artault de Vevey, Bulletin des sc. pharmacol. **15**, 696 [1908].
[2]) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **54**, 679 [1862].
[3]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chemie **87**, 1 [1862]; **101**, 415 [1867].
[4]) Kraut, Gmelins Handbuch **7**, 2027.

alkoholischen Lösung amorph nieder. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem reichlich löslich. Das **Kaliumsalz der Aescinsäure** ist krystallinisch, das **Barium-** und das **Bleisalz** nicht. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt nach Rochleder die Aescinsäure in **Zucker** und ein dem Randiaanfangssapogenin $C_{20}H_{34}O_7$ (vgl. S. 187) homologes und mit dem Dulcamaretin, falls diesem die Formel $C_{18}H_{30}O_7$ zukommt, isomeres Sapogenin, das **Telaescin,** und dieses wieder

$$\underset{\text{Aescinsäure}}{C_{24}H_{40}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Telaescin}}{C_{18}H_{30}O_7}$$

bei weiterer Erhitzung mit Salzsäure in **Zucker** und **Aescigenin.** Dieses ist wie das Sapogenol $C_{14}H_{22}O_2$ ein **Endsapogenin.**

$$\underset{\text{Telaescin}}{C_{18}H_{30}O_7} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Aescigenin}}{C_{12}H_{20}O_2}\,.$$

Das Aescigenin ist dem Caincigenin $C_{14}H_{24}O_2$ (S. 189) homolog. Es ist ein weißes, nicht deutlich krystallinisches Pulver, nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist löslich, das sich bei Gegenwart von Zucker nach Rochleder in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löst.

Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$ kommt nach Rochleder[1]) als **Kapseltelaescin** auch präformiert in den reifen Kapseln der Roßkastanienfrüchte und das um 1 Methyl ärmere $C_{17}H_{28}O_7$ als **Blättertelaescin** in den Blättern der Roßkastanie vor. Das noch nicht dargestellte, aber sicher darstellbare **Blätteraescigenin** dürfte die Formel $C_{11}H_{18}O_2$ haben.

Aphrodaescin.

$C_{52}H_{82}O_{23}$ oder $C_{23}H_{38}O_{10}$.

Benennung: Der Name, welcher „Schaumsubstanz aus Aesculus" bedeutet, wurde von Rochleder[2]) vor mehr als 50 Jahren gegeben. E. Laves[3]), welcher sich aus technischen Gründen mit ihr vor 7 Jahren beschäftigte, nennt sie „saponinartige Kastaniensubstanz". Er greift damit zurück auf den schon 1860 von Frémy dafür gebrauchten Namen. Rochleder opponierte jedoch gegen die Bezeichnung der Substanz als Saponin, da sie mit den damals bekannten Saponinen nicht identisch ist. Ob Weil annimmt, daß unsere Substanz mit der seinigen identisch ist, geht aus seiner Arbeit nur indirekt hervor; indem er nur von einem Saponin redet, bestreitet er vielleicht stillschweigend die Existenz eines zweiten.

Vorkommen: Das Aphrodaescin findet sich nach Rochleder in den Kotyledonen der Roßkastanie neben dem Argyraescin aber in größeren Mengen als dieses.

Darstellung: Das Aphrodaescin wird wie das Argyraescin bei der oben (S. 196) beschriebenen Verarbeitung vom Bleiessig mit niedergeschlagen. Zersetzt man diesen Niederschlag unter verdünntem Alkohol mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat und digeriert den Rückstand mit wenig Wasser, so geht das Aphrodaescin in Lösung und kann aus dem Filtrate mit Barythydrat niedergeschlagen werden. Man sammelt den Barytaphrodaescinniederschlag auf dem Filter, wäscht ihn mit gesättigtem Barytwasser und löst ihn alsdann in kochendem 40proz. Weingeist. Die kochend heiß filtrierte Lösung engt man ein, um den Alkohol zu verjagen und stellt dann kalt, wobei das Barytaphrodaescin auskrystallisiert. Aus der Lösung dieser Krystalle in Wasser entfernt man den Baryt durch Schwefelsäure und erhält durch Eindunsten des Filtrates reines Aphrodaescin.

Eigenschaften: Es löst sich in Wasser und in Alkohol leicht. Die wässerige Lösung schäumt enorm stark und erregt das heftigste Niesen. Beim Eindunsten erhält man das Glykosid als amorphe weiße Masse, deren Staub die Schleimhäute stark reizt und Niesen erregt. Bleiessig und Barythydrat fällen die wässerige Lösung.

Zusammensetzung: Rochleder fand bei der für ihn entscheidenden Analyse 57,77% C und 8,03% H und kommt zu der Formel $C_{52}H_{84}O_{23}$, welche 57,99% C und 8,18% H verlangt. Die Analyse der Barytverbindung führte zu der entsprechenden Formel. Da das Weilsche Aesculussaponin nur 50,49% C und 6,47% H bei der Elementaranalyse lieferte, kann an eine Identität beider Stoffe gar nicht gedacht werden. Versucht man die Werte von Rochleder durch ein Glied der Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ auszudrücken, so kann nur $C_{23}H_{38}O_{10}$ in Frage kommen, welche 58,22% C und 8,01% H verlangt und zu den gefundenen Werten sehr gut

1) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **57**, 783 [1868].
2) Siehe die auf S. 195 bei Argyraescin angeführte Literatur.
3) Laves, Apoth.-Ztg. **1903**, Nr. 4.

stimmt. Nimmt man diese an, so würde das Aphrodaescin der Formel nach als Methylargyraescin gedeutet werden können und mit dem Dioscoreasapotoxin isomer sein. Rochleder hat, um seine Formel zu stützen, wie ich schon erwähnte, auch das **Aphrodaescinbarium** analysiert. Es kann mit und ohne Wasser gewonnen werden und hat danach die beiden Formeln $Ba(C_{52}H_{83}O_{23})_2$ und $Ba(C_{52}H_{83}O_{23})_2 + 5\,H_2O$. Beide Verbindungen sind schwer löslich.

Zersetzungsprodukte: Beim Kochen mit Alkalien zerfällt das Aphrodaescin zunächst in die glykosidische **Aescinsäure** und in **Buttersäure** nach der Formel:

$$\underset{\text{Aphrodaescin}}{C_{52}H_{82}O_{23}} + 3\,H_2O = 2\,\underset{\text{Aescinsäure}}{C_{24}H_{40}O_{12}} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2}\,.$$

Diese Zerlegung gibt uns Anlaß, auf die oben von mir aufgestellte Vermutung zurückzukommen, daß das Aphrodaescin die Methylverbindung des Argyraescins sei. Falls diese Vermutung richtig ist, müssen bei der Zerlegung entsprechende Spaltungsprodukte entstehen. Da aus dem Argyraescin Aescinsäure und Propionsäure, aus dem Aphrodaescin aber Aescinsäure und Methylpropionsäure, d. h. Buttersäure nach Rochleder entstehen, wird meine Vermutung zur Tatsache, d. h. Aphrodaescin ist tatsächlich **Methylargyraescin.** In der Tat redet Rochleder auch an einer Stelle[1]) davon, daß die dem Aphrodaescin entsprechende Propionsäureverbindung, der er natürlich die Formel $C_{51}H_{82}O_{24}$ gibt, fast nie in den Kotyledonen der Kastanien fehlt. Über die weitere Spaltung der aus dem Aphrodaescin stammenden Aescinsäure bis zu Glykose und Aescigenin brauche ich daher nur auf das schon S. 197 Gesagte zu verweisen.

Methylaphrodaescin.

$C_{24}H_{40}O_{10}$.

Wie Rochleder ganz kurz angibt, kann in den Kotyledonen der Roßkastanien oft auch eine dem Aphrodaescin homologe Substanz gefunden werden, welche statt des Buttersäurekomplexes den Komplex der **Valeriansäure** enthält. Diese Substanz kann daher als Methylaphrodaescin bezeichnet werden und muß, falls dem Aphrodaescin die Formel $C_{23}H_{38}O_{10}$ zukommt, die Formel $C_{24}H_{40}O_{10}$ haben. Diese Formel kommt aber nach v. Schulz auch dem Yuccasaponin zu, mit dem sie also isomer ist.

Anwendung: Die Kastanie wird wegen ihres Gehaltes an Saponinen vielfach arzneilich und technisch (zum Waschen) verwendet. Namentlich ein alkoholisches Extrakt wird oft daraus dargestellt. Nach Schürmeyer[2]) enthält dies viele Glykoside, von denen 36% Saponine sind. Auch als Nahrungsmittel für Tiere und Menschen hat man die Kastanien herangezogen. Ganz allgemein füttert man das Wild mit ihnen, ohne dies dadurch krank zu machen. Bei der Verwendung zu Brot für Menschen zur Zeit von Teuerungen muß ein Entbittern vorhergehen. Dabei wird ein Teil der Saponinstoffe wohl extrahiert. Der Rest scheint bei der Hitze des Backofens entgiftet zu werden.

Barringtoniasaponin.

$C_{18}H_{28}O_{10}$.

Benennung: Dieser Name ist von L. Weil[3]) eingeführt, der die Substanz zuerst analysierte. Der Name schließt sich an den der Pflanzengattung an, von welcher dies Saponin stammt.

Vorkommen: Nachdem Greshoff[4]) im Wurzelbast von *Barringtonia insignis* Miq. und in den Samen von *Barringtonia Vriesei* T. et B. (Lecythideae) ein Saponin nachgewiesen hatte, untersuchte es Weil genauer. Er fand im Bast der Wurzelrinde von Barringtonia insignis 1,2%, in der Stammesrinde 0,7% und in den Samen von Barringtonia Vriesei 8% Saponin. Die Drogen stammten aus Buitenzorg. In den Samen ist gleichzeitig viel Fett vorhanden.

---

[1]) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **56**, 716 [1867].

[2]) Schürmayer, Wiener med. Presse **1901**, Nr. 46, 2118.

[3]) Weil, Beiträge z. Kenntn. d. Saponinsubstanzen u. ihrer Verbreitung. Diss. Straßburg 1901, S. 45.

[4]) Greshoff, Mededeelingen uit's Land plantentuin **25** [1898].

Darstellung: Die entfetteten Samen wurden mit Wasser erschöpft, die Auszüge konzentriert, mit neutralem Bleiacetat zur Reinigung ausgefällt und das Filtrat der neutralen Bleifällung mit Bleiessig gefällt. Diese Fällung enthält das Saponin, welches nach Zersetzung des Bleiniederschlages in Alkohol übergeführt und mit Äther niedergeschlagen wurde.

Zusammensetzung: Gefunden wurde von Weil im Durchschnitt von 2 Analysen 53,36% C und 6,98% H. Die Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$ verlangt 53,46% C und 6,93% H. Die Molekulargröße wurde nicht bestimmt.

Eigenschaften: Das Barringtoniasaponin ist ein weißes amorphes Pulver, dessen Staub die Nasen- und Rachenschleimhaut heftig reizt. Es ist in warmem und kaltem Wasser in jedem Verhältnis löslich, in starkem Alkohol aber nur beim Kochen. In Äther ist es unlöslich. Auch in Methylalkohol ist es löslich. Dialysationsfähigkeit existiert, ist aber nicht beträchtlich. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung entsteht zunächst eine an Gummischleim erinnernde Masse. Beim Erhitzen über 100° tritt selbst bei 180° kein Schmelzen, wohl aber Verkohlung ein. Konz. Schwefelsäure färbt sich mit der Substanz langsam violett. Bleiessig sowie Barythydrat wirken auf die wässerige Lösung fällend.

Spaltungsprodukte: Beim Zerkochen unter vermindertem Druck mittels 1 proz. Schwefelsäure entsteht weißes **Barringtonia-Sapogenin,** welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und in Chloroform gut, in Äther schwer löst. Nebenbei entsteht bei der Spaltung Zucker. Beim Zerkochen unseres Saponins mit Alkalien und nachherigem Ansäuern entsteht ein Geruch nach flüchtiger Fettsäure.

Von **Derivaten** wurde der **Benzoylester** dargestellt und aus Chloroform umgereinigt. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther aber leicht löslich. Er gibt mit konz. Schwefelsäure dieselbe Reaktion wie das Saponin selbst.

Wirkung: Das Barringtoniasaponin wirkt noch bei 35 000facher Verdünnung auf die roten Blutkörperchen von verdünntem Rinderblut hämolytisch.

Barringtonin.

$C_{18}H_{28}O_{10}$.

Benennung: Obiger Name ist von van den Driessen-Mareeuw[1]) einem von ihm aus einer andern Barringtonia dargestellten Saponin gegeben worden.

Vorkommen: Es findet sich in den Samen von *Barringtonia speciosa* Gaertn. (Lecythideae), die in Indien zum Fischfang dienen.

Darstellung: Die Samen werden erst mit Petroläther, dann mit Äther und zuletzt mit 50proz. Alkohol extrahiert. In den Petrolätherauszug geht das Fett über. Im Ätherauszug findet sich außer Gallussäure eine eigenartige Substanz $C_{15}H_{21}(OH)_3$, Barringtogenitin. Im 50proz. Spiritus findet sich das Barringtonin. Die Ausbeute an Barringtogenitin ist 1,08% und die an Barringtonin 3,27%.

Zusammensetzung: Die Elementaranalysen führten zu der Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$, welche sich weiter spezifizieren ließ als $C_{18}H_{25}O_7(OH)_3$.

Eigenschaften: Das Barringtonin ist ein weißes amorphes Pulver, das sich bei 200° bräunt und bei 205° verkohlt, und zwar ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser ist es im Gegensatz zum Barringtoniasaponin unlöslich; es schwillt darin nur durch Imbibition zu einer gallertigen Masse auf. In kaltem abs. Alkohol ist es wenig löslich, in Äther unlöslich. Es ist nicht unmöglich, daß das Barringtonin nur eine in Wasser nicht lösliche Modifikation des Barringtoniasaponins ist. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich Barringtonin erst orangegelb, dann gelbbraun, dann violett. Es ist optisch aktiv $[\alpha]_D = -30°$.

Spaltungsprodukte und **Derivate:** Salpetersäure oxydiert unter Bildung von **Pikrinsäure, Oxalsäure** und **Benzoesäure.** Bei der Kalischmelze entsteht **Guajacol, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure** und **Weinsäure.** Bei hydrolytischer Zerlegung mittels verdünnter Mineralsäuren entsteht neben einer **Glykose** ein Mol. **Barringtogenin** $C_{10}H_{16}O_3$ sowie ein aromatisch riechender flüchtiger Stoff. Das Barringtogenin ist in Alkohl und in Essig gut löslich; in Äther ist es wenig löslich und in Wasser, Natronlauge und Ammoniak unlöslich. Es schmilzt bei 169—170°. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Bleiacetat ausgefällt und kann aus der Verbindung des Barringtogeninbleis durch Schwefelwasserstoff unverändert abgeschieden werden. Der abgespaltene Zucker zeigt $[\alpha]_D = -27{,}6°$ und liefert ein in gelben Nadeln krystallisierendes, bei 180° schmelzendes Glucosazon.

---

[1]) van den Driessen-Mareeuw, Pharmaz. Weekblad **40**, 729 [1903].

Acaciasaponin.

$C_{20}H_{32}O_{10}$.

Benennung: Der Name stammt von L. Weil[1]), welcher unser Saponin zuerst analysiert hat.

Vorkommen: Nicht in den Samen, sondern in dem sie umgebenden Fruchtfleisch der Hülsen von *Acacia concinna* D. C. (Leguminosae, Mimusoideae) in Vorderindien sowie von der im östlichen Himalaja heimischen Varietät *Acacia concinna* var. *rugata Hamb.* In dem Fruchtfleisch der ersteren fand Weil 5%, in dem der letzteren 4% Saponin. Die Rinde der Varietät enthält 2,1%.

Darstellung: Aus dem zersetzten Bleiessigniederschlag der eingeengten Dekokte durch kochenden Alkohol gewonnen und mittels Äther daraus gefällt.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt zweier Analysen ergibt 55,61% C und 7,60% H. Die Formel $C_{20}H_{32}O_{10}$ verlangt 55,55% C und 7,41% H.

Eigenschaften: Das Acaciasaponin ist ein zunächst auf der Zunge mild schmeckendes, aber hinterher im Halse heftig kratzendes Pulver. In der Nase löst es Niesreiz aus. In Wasser sowie in 80 proz. Chloralhydratlösung ist es in jedem Verhältnis löslich. Siedender Spiritus löst 3 mal soviel als kalter; kalter abs. Alkohol löst gar nicht. Eisessig und Methylalkohol lösen gut. Aus wässeriger und verdünnt weingeistiger Lösung dialysiert das Acaciasaponin mäßig. Konz. wässerige Lösungen verhalten sich wie Mucilago Gummi arabici. Bleiessig sowie Barythydrat fällen die wässerigen Lösungen. Kochen mit Fehlingscher Lösung gibt nur unvollkommene Reduktion. Konz. Schwefelsäure färbt das Saponin langsam unter Sauerstoffaufnahme erst purpurrot, dann violett. Der violette Farbstoff löst sich in Chloroform.

Spaltungsprodukte: Kochen mit verdünnten Mineralsäuren liefert ein Zuckergemisch, in dem neben einer **Hexose** auch eine **Pentose**[2]) nachweisbar ist. Zerkocht man mit Alkalien und säuert nachher an, so entsteht ein fettsäureartiger Geruch. Das bei der Hydrolyse abgespaltene **Sapogenin** hat die gewöhnlichen Sapogenineigenschaften.

Derivate: Kochen des Saponins mit Benzoylchlorid und Natronlauge liefert, wie Weil[3]) fand, Benzoylester. Damit ist die Anwesenheit alkoholischer Hydroxylgruppen im Molekül des Saponins erwiesen.

Wirkung: Auf 1 proz. Rinderblut wirkt das Acaciasaponin noch bei 20 000 facher Verdünnung hämolytisch. Auch die Wirkung auf Frösche, Fische und Kaninchen sowie auf das isolierte Herz zeigt, daß unsere Substanz zu den giftigen Saponinen gehört, und zwar übertrifft sie nach Reeb[4]) an Stärke der Wirkung das Teesamensaponin, das Aesculussaponin und das Balanitessaponin.

Anwendung: Die Hülsen beider Stammpflanzen dienen in Indien zum Waschen sowie als Arzneimittel.

Anhang: Auch die Früchte der in Neu-Südwales und Queensland einheimischen *Acacia Cunninghami* enthalten ein Saponin[5]). Das gleiche gilt von denen der *Acacia delibrata Cunn.* nach Bancroft[6]) und von der als *Cortex Mussenae* bezeichneten oft erwähnten Rinde der *Acacia anthelminthica* sive *Albizzia anthelminthica* A. Brogn. nach Thiel[7]). Das Saponin der letztgenannten Pflanze wird von Thiel als **Mussenin** bezeichnet. Ein von mir selbst dargestelltes Mussenin wirkte noch bei 1 : 20 000 hämolytisch auf 1 proz. Rinderblut und tötete Kaninchen intravenös unter schwerster hämorrhagischer Enteritis. Trotzdem wird das Pulver der Rinde in Dosen von 40—60 g innerlich als gefahrloses und doch sicheres Bandwurmmittel in Abessinien alltäglich verwendet. K. B. Lehmann hat gezeigt, daß die Hitze eines guten Backofens die Kornradensaponine unwirksam macht. Für das Mussenin ist durch viele Versuche erwiesen, daß es in Brotteig eingerührt und dann (bei wohl relativ niedriger Temperatur) gebacken seine Wirkung unverändert beibehält. Bei *Albizzia Saponaria* Bl.

---

[1]) Weil, Beitr. z. Kenntn. d. Saponinsubstanzen u. ihrer Verbreitung. Diss. Straßburg 1901, S. 57.

[2]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **243**, 247 [1905].

[3]) Weil, l. c. S. 61.

[4]) Reeb bei Weil, l. c. S. 67.

[5]) Pharmaz. Journ., 17. Juni 1899, 548 u. 571.

[6]) Bancroft, Amer. Journ. of Pharmacy **18**, 446 [1887].

[7]) Thiel, Journ. de Pharm. et de Chim. **19**, 67 [1889]; Chem.-Ztg. **1885**, Nr. 9; Tropenpflanzer **1901**, 332; Pharmaz. Ztg. **1889**, Nr. 22, 172.

findet sich nach Greshoff[1]) in Rinde, Samen und Blättern Saponin, und darum wird diese Pflanze in Celebes und Neuguinea seit alters her als Waschmittel gebraucht und hat daher auch ihren Speziesnamen erhalten. Die Samen dienen auch als Fischgift. Der Bast der *Acacia procera* Willd. sive *Albizzia procera* Benth. dient in Ostindien und Java als Seife und enthält reichlich Saponin. Das gleiche gilt von *Albizzia latifolia* Boivin sive *Albizzia Lebbek* Durazz. in Asien, Afrika und Australien. Der saponinreiche Bast von *Albizzia stipulata* Boivin dient in Indien und Java zum Betäuben von Fischen. Bei *Albizzia lophantha* Benth. in Westaustralien ist nach Rummel[2]) in mehreren Teilen ein Saponin enthalten, z. B. auch in der Wurzel. Die Ausbeute daran kann bis 10% betragen. Die saponinhaltige Frucht von *Acacia concinna* D. C. wird nach Buysman[3]) zum Waschen und zum Fischfang benutzt. Weitere Arten von Acacia und Albizzia, die zum Fischfang dienen und daher wohl auch saponinhaltig sind, werden von M. Greshoff in seiner großen Monographie der Fischfangpflanzen[4]) aufgezählt.

Entadasaponin von Boorsma.

$C_{52}H_{88}O_{28}$.

Benennung: Obwohl der Saponingehalt von Entada scandens längst bekannt und auch schon mehrfach[5]) untersucht war, hat doch erst Boorsma[6]) ein reines Saponin abgeschieden und analysiert. Er nennt es Entadasaponin. Der Zusatz „von Boorsma" zu diesem Namen ist deshalb nötig, weil wir nachher noch ein zweites Entadasaponin zu besprechen haben werden.

Vorkommen: In den Mackaybohnen, d. h. den Samen der in Asien, Afrika und Amerika einheimischen *Entada scandens* Benth. (Leguminosae, Mimusoideae) neben 18% Fett sowie auch in denen von *Entada polystachya* D. C.

Darstellung: Die mit Petroläther entfetteten Samen werden im Schüttelapparat mehrmals mit Wasser ausgezogen, die Auszüge eingeengt, noch heiß mit Alkohol versetzt, filtriert und das Filtrat unter Zusatz von Bariumsulfat eingedunstet. Der pulverisierte Verdunstungsrückstand wird mit gleichen Volumina Alkohol und Chloroform ausgekocht, heiß filtriert und das Filtrat mit Äther gefällt. Der Niederschlag wird in Methylalkohol gelöst und nochmals gefällt. Im Notfall kann man die so gewonnene Substanz noch durch Dialyse gegen destilliertes Wasser weiter reinigen. Der Substanz das letzte Wasser zu entziehen, ist sehr schwer. Man muß das Trocknen bei 115° vornehmen. Die lufttrockne Substanz hat noch 13—14% Wasser.

Eigenschaften: Das Entadasaponin ist in Wasser und in Methylalkohol leicht löslich, wenig in kaltem starken Alkohol und in Aceton, nicht in Äther. Die wässerige Lösung reagiert sehr schwach sauer. Bei Zusatz von neutralem Bleiacetat gibt selbst eine konz. wässerige Lösung keinen Niederschlag, wohl aber mit basischem nach einigem Stehen. Barytwasser fällt nur sehr konzentrierte Lösungen unseres Saponins, und dieser Niederschlag löst sich bei Zugabe von etwas Wasser wieder auf. Fügt man zu einer Saponinlösung erst Natronlauge und dann Kupfervitriol, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von Saponinkupfer, das nicht in Natronlauge, wohl aber in Wasser löslich ist. Konz. Schwefelsäure färbt das Saponin erst gelb, dann rotgelb und bildet zuletzt einen purpurfarbenen Niederschlag. Versetzt man die Auflösung des Saponins in verdünnter Schwefelsäure mit ein wenig Resorcin, so entsteht eine rote Färbung. Setzt man statt Resorcin α-Naphthol zu, so wird die Mischung erst karminrot, dann purpurfarbig und zuletzt entsteht ein blauer Niederschlag. Mischt man verdünnte wässerige Saponinlösung mit einem Tropfen konz. spirituöser Lösung von α-Naphthol und unterschichtet mit Schwefelsäure, so bekommt man eine braune Grenzschicht, und beim Umschütteln wird das Gemisch purpurfarbig. Die Auflösung des Saponins in Salpetersäure ist von gelber Farbe und wird von Kaliumbichromat grün gefärbt.

---

[1]) Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3541 [1890].

[2]) Watt, Dict. of the econ. prod. of India, **1**, 142; Pharmaz. Ztg. **1899**, Nr. 57, 504.

[3]) Buysman, Apoth.-Ztg. **23**, 581 [1908]; **24**, 43 [1909].

[4]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands plantentuin **29**, 69 [1900].

[5]) Greshoff, Indische Vergiftrapporten blz. **45**, Nr. 104 [1899]. — Gane, Amer. Druggist and Pharm. Record **1898**,5. Sept. — Watt, Dict. of econ. prod. of India **3**, 246. — J. Moß, Pharmaz. Journ. **18**, 17. Sept. 242 [1888].

[6]) Boorsma, Mededeelingen uit's Land plantentuin **52**, 63 [1902].

Zusammensetzung: Der Durchschnitt von 3 Elementaranalysen Boorsmas ergibt 53,55% C und 7,6% H. Boorsma bezieht dies auf die Formel $C_{33}H_{56}O_{18}$, welche aber nur 52,24% C und 7,57% H verlangt. Der Kohlenstoff paßt viel besser zu der Formel $C_{18}H_{28}O_{10}$, welche 53,46% C verlangt. Der zu dieser Formel verlangte Wasserstoff ist 6,93%. Bei den überaus hygroskopischen Eigenschaften unserer Substanz ist es recht wahrscheinlich, daß etwas mehr, nämlich 7,6 gefunden wurde. Boorsma rechnet aus, daß die lufttrockne Substanz 6—7 Moleküle Wasser enthält. Endlich kann man die Werte 53,55% C und 7,6% H auch auf die Formel $C_{52}H_{88}O_{28}$ beziehen, welche 53,76% C und 7,64% H verlangt. In diesem Falle würde unsere Substanz dem Digitonin homolog sein. Da wir ein dem Digitogenin homologes Spaltungsprodukt kennen lernen werden, kann wohl nur diese Formel die richtige sein.

Spaltungsprodukte: Die hydrolytische Zerlegung mit verdünnten Mineralsäuren verläuft in mehreren Phasen. Löst man in 4proz. Salzsäure und kocht nur 5 Minuten, so erhält man ein **Anfangssapogenin** in Gestalt eines intermediären Glykosides, welches nach dem Abfiltrieren vom Zucker und Waschen natürlich noch Zucker gebunden enthält. Man kann daher durch Kochen desselben in alkoholischer Säure noch weiteren Zucker abspalten. Die Menge des **Endsapogenins** beträgt 30%, die des Zuckers als **Glucose** gerechnet 50%. Das entfärbte und getrocknete Sapogenin, bei 115° getrocknet, lieferte bei der Elementaranalyse im Durchschnitt 70,37% C und 9,48% H, was recht gut zu der Formel $(C_{14}H_{22}O_3)_2$ paßt, welche 70,53% C und 9,31% H erfordert. Danach ist das Entadaendsapogenin mit dem Herniariaendsapogenin isomer oder identisch. Nehmen wir an, daß die obenerwähnte Homologie des Entadasaponins mit dem Digitonin auch bei der Spaltung zum Ausdruck kommt, so erhalten wir die Formel

$$\underset{\text{Entadasaponin}}{C_{52}H_{88}O_{28}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Entadasapogenin}}{C_{28}H_{44}O_6} + \underset{\text{Glucose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Boorsma bezieht seine Werte mit weniger Recht auf die Formel $(C_5H_8O)_x$, da diese 71,4% C verlangt. Setzen wir x = 3, so würden wir $(C_{15}H_{24}O_3)_2$, d. h. das Methylderivat der von mir berechneten Substanz erhalten und diese würde dem Digitogenin isomer sein.

Wirkung: Noch in 20000facher Verdünnung wirkte bei Boorsmas Versuchen dies Saponin auf hineingesetzte Fische tödlich. Die roten Blutkörperchen von 1proz. Blut wurden noch bei 10000facher Verdünnung des Giftes ihres Blutfarbstoffes beraubt.

Anwendung: Die Entadasamen werden zum Waschen des Kopfhaares und feiner Gewebe benutzt. Nach dem Rösten und Auswaschen werden sie genießbar für Menschen und in dieser Form vielfach genossen.

Entadasaponin B von Rosenthaler.

$(C_{15}H_{22}O_{10})_3$.

Benennung: Rosenthaler[1]) hat zwei Saponine aus den Samen der Entada scandens dargestellt, die er als Entadasaponin A und B unterscheidet. Obige Formel bezieht sich nur auf Saponin B.

Vorkommen: In den Samen von *Entada scandens* Benth.

Darstellung: Die gepulverten Samen werden mit Äther entfettet und sodann mit 90proz. Alkohol mehrmals ausgekocht und der Auszug heiß filtriert. Aus diesem Filtrat fällt schon beim Abkühlen ein Teil des Saponins aus; ein weiterer wird durch Ätherzusatz niedergeschlagen. Beide werden vereinigt und konzentriert in Wasser gelöst. Diese Lösung liefert auf Barytwasserzusatz einen Niederschlag, die Barytverbindung des Saponins A. Das Filtrat dieses Niederschlags enthält das trotz Anwesenheit von Bariumhydrat gelöst bleibende Saponin B. Beide Saponine werden von Baryt (mittels CO_2 bzw. Natriumsulfat) befreit, dann in der gewöhnlichen Weise durch Überführen in Alkohol und Niederschlagen mit Äther gewonnen und durch heiße Dialyse gereinigt.

Eigenschaften: Das Entadasaponin A wird außer durch Barytwasser auch durch neutrales Bleiacetat und durch Bleiessig gefällt. Nach der von mir eingeführten gewöhnlichen Nomenklatur ist also Entadasaponin A als **Entadasaponinsäure** zu bezeichnen und Entadasaponin B ist das **neutrale Entadasaponin.** Von der Saponinsäure wurde von Rosenthaler nur festgestellt, daß sie mit konz. Schwefelsäure sich nicht rot oder violett, sondern braun färbt. Das neutrale Saponin ist ein weißes hygroskopisches, 1,6% Asche enthaltendes

[1]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **241**, 614 [1903].

Pulver, das sich bei 110° hellbraun färbt. Es löst sich leicht in Wasser, leidlich in Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol und gar nicht in Äther. Die konz. wässerige Lösung wird von Bariumhydrat und von neutralem Bleiacetat nicht verändert, von Bleiessig aber gefällt. Konz. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe, die langsam braun wird.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt der Analysen Rosenthalers ergibt 49,97% C und 6,61% H. Dies könnte man auf die dem Saponin von Boorsma homologe Formel $C_{43}H_{70}O_{28}$ beziehen, welche 49,88% C und 6,82% H verlangt. Weniger gut stimmt es zu der Formel $C_{15}H_{22}O_{10}$, welche 49,72% C und 6,07% H verlangt, die aber mit Rücksicht auf den Ester bevorzugt werden muß. Die Molekülgröße wurde nicht bestimmt, jedoch zwingt die Größe des Sapogeninmoleküls, die Formel zu verdreifachen. An eine Identität dieser Substanz mit dem von Boorsma isolierten Saponin ist bei der großen Differenz der Analysen gar nicht zu denken. Auch kann es ja kaum einem Zweifel unterliegen, daß Boorsma wohl die Saponinsäure in seinem Präparate hatte, obwohl er angibt, daß die wässerige Lösung mit neutralem Bleiacetat keinen Niederschlag gegeben habe. Diese Saponinsäure könnte ja einen viel höheren Kohlenstoffgehalt haben als das neutrale Saponin.

Spaltungsprodukte: Bei hydrolytischer Spaltung mit 10 proz. Salzsäure entsteht nach Rosenthaler[1]) neben Sapogenin **Galaktose** und eine **Pentose**, sowie eine dunkelbraune in Alkohol und in Äther unlösliche, in Ammoniak aber etwas lösliche Substanz. Die Galaktose bildete ein bei 194° schmelzendes Osazon. Das **Sapogenin** lieferte bei den Analysen im Durchschnitt 70,89% C und 9,85% H. Dies entspricht der Formel $C_{30}H_{50}O_6$, welche 71,09% C und 9,95% H verlangt. Danach ist also auch dieses Sapogenin wie das des Boorsmaschen Saponins mit dem Digitogenin $C_{30}H_{48}O_6$ nahe verwandt.

Derivate: Rosenthaler hat den **Entadasaponintriacetylester** $C_{21}H_{28}O_{13} = C_{15}H_{19} \cdot (CH_3CO)_3O_{10}$ mit 51,42% C und 6,07% H (berechnet 51,64% C und 5,74% H) dargestellt, welcher beweist, daß die Formel $(C_{15}H_{22}O_{10})_x$ des Saponins die richtige ist.

Anhang: Von weiteren Vertretern der *Mimosoideae* sind als saponinhaltig noch folgende zu nennen. *Pithecolobium bigeminum* Mart. und *Pithecolobium Saman* Benth. enthalten nach Greshoff[2]) **Pithecolobin**, d. h. ein alkaloidisches Saponin. Ein Saponin enthalten auch *Pithecolobium salutare* und *Pithecolobium cyclocarpum*, deren Hülsen in Südamerika als Waschmittel dienen. Weiter wird von Licopoli[3]) angeführt, daß bei *Enterolobium Timbouva* Mart. alle Teile, besonders aber das Perikarp saponinhaltig seien. Von *Tetrapleuron Thonningii* Benth. sind Rinde und Früchte saponinhaltig. Bei *Prosopis dubia* H. B. K. und bei *Xylia dolabriformis* Benth. ist es nur die Rinde. Die Wurzelrinde der mexikanischen *Calliandra Houstoni* Benth. enthält nach Pouchet[4]) Saponin.

Aus der den Mimosoideae zunächst stehenden Unterfamilie der *Caesalpinioideae* führt Boorsma[5]) die Blätter von *Mezoneurum sumatranum* W. et A. als saponinhaltig an. Weiter dient die Rinde von *Gymnocladus canadensis* in Nordamerika und die Hülsen von *Gleditschia ferox* und *Gleditschia orientalis* in Schanghai als Seifenersatz.

Aus der dritten Unterfamilie der Leguminosen, d. h. aus der der *Papilionaceae* sind die Samen von *Milletia atropurpurea* Benth. von Greshoff[6]) als saponinhaltig erkannt worden. Saponin ist weiter auch in *Milletia pachycarpa* und in *Milletia sericea* sowie in *Derris uliginosa* enthalten, während *Derris elleptica* Derrid enthält, das nicht zu den Saponinen gehört.

Dioscin.

$C_{24}H_{38}O_9 + 3\,H_2O$.

Benennung: J. Honda[7]), welcher unsere Substanz zuerst aus der Stammpflanze abschied und analysierte, gab den Namen Dioscin in Anlehnung an den Gattungsnamen der Stammpflanze.

Vorkommen: Neben einer andern Saponinsubstanz findet sich das Dioscin in der Wurzel der japanischen Fischfangpflanze *Dioscorea Tokoro Makino* (Dioscoreaceae). Eine saponin-

---

[1]) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **241**, 614 [1903]; **243**, 247 [1905].
[2]) Greshoff, Mededeelingen uit's Land plantentuin **21**, 71 [1900].
[3]) Waage, Pharmaz. Centralhalle **1892**, Nr. 45—49; Justs bot. Jahresber. **2**, 446 [1885].
[4]) Pouchet, Bulletin gén. de thérap. 15 août 1896, p. 95.
[5]) Boorsma, Bulletin de l'instit. botan. de Buitenzorg **14**, 19.
[6]) Greshoff, Mededeelingen uit's Land plantentuin **21**, 71 [1900].
[7]) Honda, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 213 [1904].

artige Substanz in der Wurzel von *Dioscorea villosa* L. hatte W. Ch. Kalteyer[1]) schon viel früher nachgewiesen, aber nicht rein dargestellt, so daß es nicht sicher ist, ob sie mit unserer Substanz identisch ist.

Darstellung: Die getrockneten zerkleinerten Wurzeln werden wiederholt mit 96 proz. Alkohol wochenlang bei Zimmertemperatur ausgezogen, die Auszüge vereinigt und von der Hauptmenge des Alkohols durch Destillation befreit. Der dunkelbraune, saure, noch dünnflüssige Rückstand wird allmählich mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt, wobei ein hellgelber lehmartiger Niederschlag sich bildet und nach 12 Stunden fest absetzt. Nun wird die Flüssigkeit abgegossen und der das Dioscin enthaltende Niederschlag in siedendem 96 proz. Alkohol gelöst und die heiße Lösung in Wasser filtriert, wobei sich das Dioscin von neuem und zwar viel reiner abscheidet. Endlich wird eine konz. alkoholische Lösung der Substanz hergestellt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei farblose aschefreie Krystalle von Dioscin anschießen, die 10,28% Wasser (Alkohol?) enthalten.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt von 3 Elementaranalysen Hondas ergab für wasserfreie Substanz 61,10% C und 8,24% H. Die Formel $C_{24}H_{38}O_9$ erfordert 61,27% C und 8,02% H. Das gefundene Wasser entspricht 3 Molekülen. Das Molekulargewicht von $C_{24}H_{38}O_9 + 3\,H_2O$ berechnet sich auf 524. Gefunden wurde nach der Gefriermethode mit Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel 535.

Eigenschaften: Das aus Alkohol krystallisierte Dioscin bildet weiße seidenglänzende radial gruppierte Nadeln. Bei 247° fängt es an zu schmelzen und wird bei 250° eine braune Flüssigkeit. In Wasser ist es nur bei Siedetemperatur unter Opalescenz etwas löslich. Diese Lösung reagiert neutral. Zusatz von Säure oder Alkali erhöht die Löslichkeit in Wasser nicht. Dagegen ist das Dioscin in absolutem und nicht absolutem Alkohol, in Methylalkohol und in Eisessig leicht löslich. In Chloroform ist es wenig löslich, auch in Amylalkohol und in Aceton löst es sich schwer, in Äther gar nicht. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich das Dioscin bei allmählichem Wasserzusatz in Krystallen ab. Die alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Konz. Schwefelsäure färbt unter Wasseraufnahme erst rotgelb, dann dunkelrot, dann violett. Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium zu der Lösung in Schwefelsäure färbt an der Berührungsstelle grün. Fröhdes Reagens färbt langsam dunkelviolett. Permanganathaltige Schwefelsäure wird von Dioscin violett gefärbt.

Spaltungsprodukte: Schon beim mehrstündigen Kochen mit Wasser tritt spurweise Spaltung ein. Beim Zerkochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht ein rechtsdrehender **Zucker** und ein in Alkohol sowie in Äther lösliches krystallinisches **Sapogenin.**

Derivate: Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat 3 Stunden lang bei 110—120° gekocht, bildet das Dioscin einen **Acetylester,** welcher in Äther, Chloroform, Alkohol und Eisessig leicht löslich ist.

Wirkung: Das Dioscin ist das stärkste Hämolyticum aus der ganzen Reihe der Saponine, da es nach Honda noch bei 400000facher Verdünnung, zu 1 proz. Blut gesetzt, den Blutfarbstoff den Blutkörperchen entzieht und das Blutgemisch dadurch lackfarbig macht. Auch auf Fische und auf Amöben wirkt es noch bei starker Verdünnung abtötend. Die Schleimhäute des Mundes des Menschen reizt es seiner Unlöslichkeit wegen nicht und ist daher auch geschmacklos. Beim Hunde macht es, innerlich verabfolgt, Erbrechen. Subcutan unter die Haut eines Frosches am Schenkel eingespritzt, tötet es langsam diese Extremität ab.

Dioscoreasapotoxin.

$C_{23}H_{38}O_{10}$.

Benennung: J. Honda[2]) hat auch diese Substanz zuerst rein dargestellt und benannt.

Vorkommen: Neben Dioscin in der Wurzel von *Dioscorea Tokoro.*

Darstellung: Die vereinigten sauer reagierenden Dekokte in der zerkleinerten Wurzel werden mit neutralem essigsauren Blei im Überschuß gefällt. Die reichliche graue Fällung enthält kein Saponin. Das Filtrat der neutralen Bleifällung wird mit Bleiessig ausgefällt, wobei langsam ein voluminöser gelber Niederschlag entsteht, der das gesamte Sapotoxin einschließt. Der auf dem Filter gesammelte, gut gewaschene Niederschlag wird von der Hauptmenge des Bleis mittels Schwefelsäure befreit und der Rest durch Schwefelwasserstoff ent-

[1]) Kalteyer, Amer. Journ. of Pharmacy **60**, 554 [1888].

[2]) Honda, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 217 [1904].

fernt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird vorsichtig eingedampft, der Verdampfungsrückstand in kochendem abs. Alkohol gelöst und heiß filtriert. Aus dem Filtrat wird durch Äther das Dioscoreasapotoxin als gelbe Masse niedergeschlagen und im Vakuum getrocknet. Um es weiter zu reinigen, wird es in Wasser gelöst und mit der 5fachen Menge Magnesiumoxyd eingedunstet, zerrieben und wieder mit absol. Alkohol ausgekocht und in Äther filtriert. So gewinnt man es ganz rein und weiß.

Zusammensetzung: Als Mittel von 3 Elementaranalysen erhielt Honda 58,03% C und 8,25% H. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ergab unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel M = 521. Die Formel $C_{23}H_{38}O_{10}$ hat das Mol.-Gewicht 474 und verlangt 58,22% C und 8,01% H.

Eigenschaften: Das Dioscoreasapotoxin ist ein schneeweißes amorphes Pulver, welches an der Luft zerfließt. Es schmilzt bei 172°. In Wasser löst es sich zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit, welche noch bei sehr starker Verdünnung schäumt. Die Lösung dreht links. In Alkohol von jeder Stärke, also auch in absolutem sowie in Methylalkohol löst es sich, zumal beim Erwärmen, leicht. In Äther, Chloroform, Amylalkohol ist es fast unlöslich. Die wässerige Lösung gibt mit Ammonsulfat einen reichlichen Niederschlag und mit Millons Reagens eine Trübung. Gegen konz. Schwefelsäure verhält es sich wie Dioscin. In konz. Salpetersäure und in konz. Salzsäure löst sich das Dioscoreasapotoxin mit gelber Farbe klar auf; beim Erhitzen tritt Rubinrotfärbung ein.

Derivate: Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht der **Benzoylester** des Dioscoreasapotoxins. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Wirkung: Das Dioscoreasapotoxin wirkt auf Amöben und Fische wie das Dioscin. Auf Blut wirkt es aber im Gegensatz nur sehr schwach hämolytisch. Schon bei 1 : 2222 hört die Wirksamkeit auf. Im Munde ruft es bittere und scharfe Geschmacksempfindungen hervor. In der Nase verursacht es Brennen, aber kein Niesen. Auf der Augenbindehaut veranlaßt es eitrige Entzündung. In mäßigen Dosen eingegeben ist es trotzdem bei Hunden und Katzen wirkungslos. Intravenös wirkt es auch recht schwach, denn 79 mg pro kg Katze und 57 mg pro kg Kaninchen waren noch ganz unwirksam.

Melanthinsäure.

$C_{20}H_{33}O_7$.

Benennung: Der Name Melanthin wurde für das in Wasser unlösliche Saponin des Schwarzkümmels von H. G. Greenish[1]) auf Vorschlag von G. Dragendorff gewählt. Er soll an Melanthium, d. h. an den Namen des Schwarzkümmels bei den Griechen und Römern erinnern. Greenish ist der erste, welcher diese Substanz rein darstellte und analysierte. Ich[2]) habe bei Nachprüfung gefunden, daß das Melanthin eine Säure ist und habe den Namen daher in Melanthinsäure umgewandelt.

Vorkommen: Die Melanthinsäure findet sich neben 27% Fett und 0,62% ätherischem Öl in den Samen von *Nigella sativa* L. (Ranunculaceae). Daneben ist in Spuren in diesen Samen noch ein zweites, im Unterschied zur Melanthinsäure in Wasser leicht lösliches Saponin von neutraler Reaktion enthalten, welches den freigewordenen Namen **Melanthin** erhalten mag.

Darstellung: Greenish versuchte vergeblich, durch Ausziehen mit Wasser unser Glykosid dem entfetteten Samen zu entziehen. Hätte er in schwach alkalischer Lösung ausgekocht, so wäre ihm dies leicht gelungen. Wohl aber gelang es bei der auf das Ausziehen mit Wasser folgenden Extraktion mit Alkohol, sein Melanthin in Lösung zu bekommen. Wurde diese Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, so fiel zunächst ein Gemisch von Chlorophyll und Harz aus. Bei weiterem Verdünnen, d. h. als der Alkohol 40 proz. geworden war, fiel das Glykosid aus. Es wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch Äther von den letzten Resten von Fett, Harz, Farbstoff und ätherischem Öl befreit. Danach bildete es ein weißliches amorphes Pulver, das durch Kohle nicht weiter entfärbt werden konnte und aus Alkohol bei langsamer Verdunstung sich in langen, dünnen, unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren Prismen abschied. Die Ausbeute aus russischem Samen betrug bei Greenish 1,0%, aus deutschem aber weniger als 0,1%.

Zusammensetzung: Greenish erhielt im Durchschnitt 62,43% C und 9,07% H, was er auf die Formel $C_{20}H_{33}O_7$ bezieht, die 62,33% C und 8,57% H verlangt. Es paßt aber,

---

[1]) Greenish, Pharmac. Journ. **1880**, 15. May and 19 june.

[2]) Kobert, Beitr. z. Kenntn. d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903. S. 9 u. 24.

wie schon N. Kruskal[1]) angegeben hat, noch besser zu der Formel $C_{30}H_{52}O_{10}$, welche 62,50% C und 9,72% H verlangt. W. v. Schulz[2]), der später die Substanz von neuem analysierte, fand aber 62,32% C und 8,57% H, d. h. gerade die für die Formel von Greenish verlangten Werte. v. Schulz bezieht diese auf die Formel $C_{29}H_{50}O_{10}$, welche 62,43% C und 9,07% H verlangt, während ich jetzt nachträglich die Ansicht meines Schülers v. Schulz nicht mehr teilen kann, sondern die von Greenish aufgestellte Formel bevorzugen muß, da sie zu den unten zu besprechenden Spaltungsprodukten paßt und da sie zwischen andere Sapogeninsubstanzen sich ungezwungen eingliedert, von denen einige, wie das Kapseltelaescin und das Paridin, ebenfalls präformiert vorkommen.

Randiaanfangssapogenin	$C_{20}H_{34}O_7$,
Melanthinsäure	$C_{20}H_{33}O_7$,
Maclayetin	$C_{20}H_{32}O_7$,
Seneginin	$C_{20}H_{32}O_7$,
Telaescin und Kapseltelaescin . . .	$C_{18}H_{30}O_7$,
Blättertelaescin	$C_{17}H_{28}O_7$,
Paridin	$C_{16}H_{28}O_7$.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß unsere Substanz ein präformiertes sekundäres Glykosid ist, zu dem das primäre Saponin wohl in dem obenerwähnten noch ununtersuchten neutralen Melanthin zu suchen ist. Erst unter diesem Gesichtswinkel werden seine von den primären Saponinen abweichenden chemischen Eigenschaften verständlich. Auch die Tatsache, daß Greenish aus einer Sorte Samen 1%, aus der andern Sorte aber nur 0,1% seiner Substanz gewinnen konnte, läßt vermuten, daß sie wohl in der zweiten Samensorte gegen das primäre Glykosid zurücktrat und in der ersten vielleicht nur durch ein spaltendes Enzym sekundär so reichlich gebildet worden war.

Eigenschaften: Melanthin ist ein fast weißes mikrokrystallinisches Pulver von leicht bitterem und hinterher prickelndem Geschmack. Es enthält 0,12% Asche. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°. In Wasser, Benzin, Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich. In Chloroform löst es sich mäßig, in Alkohol leicht, besonders beim Erwärmen. Diese Lösung reagiert nach Greenish neutral, während ich sie stets sauer fand. Auch die Suspension des Pulvers in Wasser hat bei meinen Versuchen stets auf blaues Lackmuspapier rötend gewirkt. Zusatz von Alkali tropfenweise macht aus der Suspension des Pulvers eine Lösung, die, solange noch etwas Pulver ungelöst ist, bei meinen Versuchen neutral reagierte. Damit scheint mir erwiesen zu sein, daß das Melanthin wie das saure Saponin der Guajakrinde als eine Säure bezeichnet werden muß, deren neutrale Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. Ein sehr bemerkenswerter Unterschied der Melanthinsäure gegenüber allen überhaupt bekannten Saponinen besteht darin, daß nach Greenish die alkoholische Lösung der Substanz bei Ätherzusatz keinen Niederschlag gibt, da schon ein minimaler Alkoholgehalt den Äther befähigt, unsere Substanz in Lösung zu halten. Fassen wir unsere Substanz als intermediäres Glykosid auf, so wird dies Verhalten erklärlich, denn viele Sapogenine verhalten sich ähnlich. Darum fällt die Substanz auch nicht aus, wenn man ihre Lösung in Ätheralkohol mit so viel Wasser versetzt, daß der Äther sich abzuscheiden beginnt. Die verdünnte alkoholische Lösung der Melanthinsäure gibt mit alkoholischer Lösung von neutralem Bleiacetat eine wolkige Trübung, die nach längerer Zeit sich absetzt. Diese Reaktion ist ebenfalls für die Zugehörigkeit unserer Substanz zu den Saponinsäuren beweisend. Basisch essigsaures Blei gibt einen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß des Reagens aber fast vollständig wieder löst. Die schwach alkalische 3 proz. Lösung des melanthinsauren Ammons gab mir[3]) mit dem gleichen Volumen gesättigten Ammonsulfates sofort schon in der Kälte eine voluminöse Fällung. Beim Erhitzen mit diesem Reagens lassen sich selbst noch 0,2 proz. Lösungen unserer Substanz fällen. Konz. Schwefelsäure färbt die Melanthinsäure langsam erst rosenrot und dann violettrot. Zinnchlorürlösung zugesetzt, gibt einen violetten Niederschlag, während die Flüssigkeit sich entfärbt. v. Schulz[4]) setzt hinzu, daß beim Erwärmen der Melanthinsäure mit konz. Schwefelsäure eine noch bei sehr großer Verdünnung wahrnehmbare grüne Fluorescenz eintritt.

---

[1]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **6**, 29 [1891].

[2]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **14**, 37 u. 111 [1896].

[3]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903, S. 24.

[4]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **14**, 112 [1896].

Spaltungsprodukte: Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt eine Spaltung in **Glucose** und **Melanthigenin** ein. Letzteres ist eine weißlichgelbe krystallinische Substanz, welche in die Gruppe der Endsapogenine zu rechnen ist. Der Durchschnitt der Elementaranalysen, bei welchen ein Druckfehler vorzuliegen scheint, wird von Greenish auf 75,48% C und 10,38% H berechnet und auf die Formel $C_{14}H_{23}O_2$ bezogen, welche 75,34% C und 10,31% H verlangt. Die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ würde 75,68% C und 9,91% H erfordern. Greenish stellt folgende Spaltungsformel auf:

$$\underset{\text{Melanthinsäure}}{C_{20}H_{33}O_7} + H_2O = \underset{\text{Melanthigenin}}{C_{14}H_{23}O_2} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Diese Formel verlangt 57,7% Melanthigenin. In der Tat fand Greenish bei einem Spaltungsversuch 56,3%, bei einem andern allerdings nur 54,9%. Die Zuckermenge, auf Traubenzucker bezogen, berechnet sich auf 46,6%; gefunden wurde 45,4%. Das Melanthigenin ist isomer mit zwei Sapogeninen, welche wir bei den Sarsaparillglykosiden zu besprechen haben werden. Es gibt die Schwefelsäurereaktion der Melanthinsäure, nur weniger schön. Es besitzt noch die Eigenschaft der Saponine, Wasser schäumend zu machen. Greenish nimmt an, daß beim Reifen der Samen vielleicht die Melanthinsäure durch das obenerwähnte spaltende Enzym hydrolytisch noch weiter gespalten wird, und daß aus dem dabei gebildeten Melanthigenin ein flüchtiges Öl wird. Unter dieser Voraussetzung müßte man also die Samen unausgereift auf unser Glykosid verarbeiten.

Wirkung: Das melanthinsaure Natrium wirkt nach v. Schulz[1]) noch bei 100000facher Verdünnung auf 1 proz. Blut verschiedener Tierarten total hämolysierend. Bei Einspritzung ins Blut von Katzen wirkte noch 1,5 mg pro kg Tier tödlich, allerdings erst nach 11 Tagen. Bei 2,0 mg pro kg trat der Tod nach 9 Tagen ein.

Anhang: Von Substanzen anderer Pflanzen aus der Klasse der *Ranunculaceae* erinnert namentlich das Herzgift **Helleborein** des *Helleborus niger* L., *viridis* L. und *foetidus* L. in mehreren Beziehungen an die Saponine. So wirkt es z. B. ebenfalls hämolytisch und wird durch Ammonsulfat leicht ausgefällt. Ich[2]) habe es daher als die Brücke zwischen den Substanzen der Saponingruppe und der Digitalingruppe bezeichnet. Da ich jedoch hier die Digitalingruppe nicht mit zu besprechen habe, so muß ich es bei der kurzen Erwähnung dieses Glykosides bewenden lassen.

Sapindussapotoxin.

$C_{17}H_{26}O_{10}$.

Benennung: N. Kruskal[3]) hat diesen Namen für ein aus dem Fruchtfleische von *Sapindus Saponaria* L. von ihm dargestelltes Saponin eingeführt. Es ist wohl sicher identisch mit dem von L. Weil[4]) aus dem Fruchtfleisch von *Sapindus Mukorossi* Gaertn. dargestellten Sapindussaponin.

Vorkommen: Neben sauren Phosphaten im Fruchtfleisch (Sarcocarpium) der genannten und wohl noch vieler anderer, aber nach Weil nicht aller Sapindusarten. Es sitzt nach Radlkofer[5]) in stark vergrößerten Parenchymzellen und nicht in den von Wiesner[6]) als Sitz angesprochenen Membranen.

Darstellung: Die wässerigen Dekokte des Fruchtfleisches werden nach Kruskal mit neutralem Bleiacetat ausgefällt. Dieser Niederschlag enthält kein Saponin. Dieses befindet sich vielmehr im Filtrate der Bleiacetatfällung und wird daraus mittels Bleiessig niedergeschlagen. Der Niederschlag wird in der beim Quillajasapotoxin angegebenen Weise zerlegt und daraus das Saponin gewonnen. Es wird in heißem Alkohol gelöst und aus dem Filtrat nach dem Abkühlen mit Äther niedergeschlagen. Eine zweite Methode geht darauf hinaus, die vereinigten Dekokte mit Magnesia erst zur Trockne einzudampfen und diesen Rückstand mit Alkohol auszukochen. Die Ausbeute, auf trocknes Fruchtfleisch bezogen, beträgt nach

---

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **14**, 112 [1896].

[2]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903, S. 29 u. 59.

[3]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **6**, 23 [1891].

[4]) Weil, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen u. ihrer Verbreitung. Diss. Straßburg 1901, S. 57.

[5]) Radlkofer, Sitzungsberichte d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Klasse, **1878**, Separatabdruck S. 234.

[6]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches. Wien 1873, S. 761.

Weil 10,5%; auf trockne Früchte bezogen, beträgt sie nach Kruskal 6,3%. Das Sapindussapotoxin ist nicht ganz aschefrei.

Zusammensetzung: Kruskal, welcher nicht im Vakuum trocknete, war nicht imstande, die letzten Reste Wasser zu entfernen. Er fand als Durchschnitt von 5 Analysen 50,79% C und 7,36% H. Da die Präparate in der 0,3—1,3% betragenden Asche Kohlensäure zurückhielten (in Form namentlich von Calciumcarbonat), muß der wirkliche Kohlenstoffgehalt ein wenig höher angesetzt werden. Kruskal bringt demgemäß die Formel $C_{34}H_{54}O_{21}$ in Vorschlag, welche 51,13% C und 6,77% H erfordert. Er deutet diese Formel als $2\,C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$. Dazu stimmt, daß Weil, welcher besser trocknete, 52,26% C und 6,87% H fand, was er auf die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ bezieht, welche 52,31% C und 6,67% H verlangt. Die Molekulargröße wurde nicht bestimmt.

Eigenschaften: Das Sapindussapotoxin ist ein schneeweißes, nicht ganz aschefreies Pulver, dessen Staub die Schleimhäute reizt. Es ist in Wasser leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol. Aus kochend heiß gesättigtem, starkem Alkohol fällt es beim Abkühlen aus. Das Verhalten zu Methylalkohol ist annähernd ebenso; in Amylalkohol ist die Löslichkeit nur 0,06%. Die Lösungen in Wasser reagieren neutral, schäumen und halten beliebige feine Pulver suspendiert. Konz. Lösungen verhalten sich wie Gummi arabicum, d. h. sie kleben und sind nicht dialysierbar. Krystallisierbare Substanzen hindern sie am Auskrystallisieren. Eine Spur der Substanz mit konz. Schwefelsäure auf dem Uhrglas übergossen färbt sich erst gelb, dann unter Wasseranziehung vom Rande her purpurrot und zuletzt malvenviolett. Der violette Farbstoff löst sich in Chloroform und kann daraus als dunkelblaues Pulver gewonnen werden. Fröhdes Reagens färbt erst braun, dann violett. Konz. Salzsäure löst in der Kälte farblos, führt aber beim Erwärmen nach Kruskal[1]) eine kirschrote Färbung herbei. Kaliumpermanganat sowie ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium werden schon in der Kälte, Argentum nitricum in der Hitze reduziert. Bleiessig sowie Bariumhydrat rufen in der wässerigen Lösung starke Fällungen hervor.

Spaltungsprodukte: Sowohl Kruskal als Weil haben Spaltungen vorgenommen. Kruskal erhitzte das Sapindussapotoxin mit 20proz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bis auf 140° 3 Stunden lang. Er erhielt 24,12% **Sapindussapogenin** und 65,38% **Zucker,** den er als ein Gemisch von Dextrose und Galaktose ansprach, sowie eine dritte Substanz von eigenartigem aromatischen Geruche. Kruskal fand, daß beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bei höherer Temperatur auch ohne Säure eine Abspaltung von Zucker eintritt. Weil[2]) spaltete umgekehrt unter vermindertem Druck bei Anwesenheit von 1proz. Schwefelsäure. Nach ihm löst sich das frisch gewonnene Sapogenin in heißem Wasser zu einer trüben, schäumenden Flüssigkeit und wird erst durch scharfes Trocknen wasserunlöslich. Dabei wird es zu einem weißgelben Pulver, das in Alkohol und bis auf einen Rest auch in Chloroform gut löslich ist. In Äther ist es schwer löslich. Aus alkoholischer Lösung scheidet es sich nach Kruskal bei vorsichtigem Einengen krystallinisch ab. Es gibt die Schwefelsäurereaktion. Den Spaltungszucker scheint Weil für einheitlich zu halten. Er bezeichnet ihn als linksdrehend und nicht krystallisierbar. Kochte Weil das Sapindussapotoxin mit Alkalien, so entstand bei nachträglicher Übersättigung mit Säuren ein Geruch nach **flüchtigen Fettsäuren.**

Derivate: Zum Zweck des Nachweises von alkoholischen Hydroxylgruppen stellte Weil den **Benzoylester** durch Einwirkung von Natronlauge und Benzoylchlorid dar. Der Ester ist von weißer Farbe, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, in Äther und in Chloroform. Die Ausbeute beträgt das Fünffache der angewandten Substanz. Der Ester gibt dieselbe Schwefelsäurereaktion, welche das Saponin und Sapogenin geben. Analysiert wurde er nicht.

Wirkung: Auf die Blutkörperchen von 1proz. Rinderblutkochsalzmischung wirkt das Sapindussapotoxin noch bei 13 000—14 000facher Verdünnung hämolysierend ein (Kruskal, Weil). Im übrigen aber ist die Giftigkeit nach Kruskal gering, so daß z. B. intravenös 46 mg pro kg Katze nötig sind, um den Tod binnen 2 Tagen herbeizuführen. Dazu stimmt, daß auch das isolierte überlebende Froschherz sich bei Kruskals Versuchen als relativ wenig empfindlich erwies.

Anwendung: Schon vor der Entdeckung Amerikas haben die Ureinwohner dieses Landes die Seifennüsse zum Waschen und vielleicht auch zum Fischfangen benutzt. Zeitweise sind sie dann auch als Arznei verwendet worden, was vermutlich auch bald wieder der Fall sein wird. Zurzeit werden sie hauptsächlich in Wollwäschereien benutzt.

---

[1]) Kruskal, l. c. S. 20.

[2]) Weil, l. c. S. 60.

Anhang: Nach Radlkofer[1]) findet sich nicht nur in den Früchten, sondern auch in den Blättern von *Sapindus Saponaria* und anderen Arten ein Saponin. In den Blättern kann es in Form durchsichtiger Punkte mit bloßem Auge gesehen werden, wenn man sie gegen das Licht hält. Th. Peckolt[2]) wies ferner auch in der Rinde von *Sapindus Saponaria* L. Saponin, allerdings nur 0,17% nach. O. May[3]) konnte auch aus der Rinde von *Sapindus Mukorossi* Gärtn. Saponin darstellen und im Embryo der Samen es spurweise nachweisen.

Raraksaponin.

$C_{24}H_{42}O_{15}$.

Benennung: Der Entdecker dieser Substanz, O. May[4]) hat sie Saponin der Früchte von Sapindus Rarak genannt und mehrmals auch die verkürzte Bezeichnung Sapindussaponin angewandt. Um Verwechslungen mit der vorstehenden Substanz zu vermeiden, schlage ich den unzweideutigen Namen Raraksaponin vor, der sich an den uralten indischen Namen der Pflanze Rarak anschließt.

Vorkommen: Unser Saponin findet sich neben sauren Phosphaten im Meso- oder Sarcocarp der Früchte von *Sapindus Rarak* D. C., einer Gattung, die nach Radlkofer mit 13 in der Literatur erwähnten anderen Sapindusarten identisch ist. Die polyedrischen Zellen, in welchen es sich findet, bildet May ab. Die Zellen der peripheren Schichten enthalten das Saponin in geringerer Konzentration als die Zellen der zentraleren Schichten. Daneben enthalten dieselben Zellen bisweilen auch noch Calciumoxalat in Krystallen und stets saure Phosphate in gelöster Form. Eine kleine Menge des Saponins läßt sich mikrochemisch nach May auch im Embryo mittels der Schwefelsäurereaktion nachweisen.

Darstellung: Das mit gebrannter Magnesia innig gemischte Fruchtfleisch wird mit der 5fachen Menge 90proz. Alkohols 10mal ausgekocht. Die vereinigten eingeengten Auszüge werden mittels Petroläther von harzigen Beimischungen befreit und dann aus der alkoholischen Lösung des harzfreien Rückstandes mittels Äther das Saponin als rotbraune Masse niedergeschlagen. Zur weiteren Reinigung wurde die Masse von May in der 10fachen Menge 50proz. Alkohols gelöst und wiederholt mit säurefreiem Bleihydroxyd gekocht. Das Filtrat davon wurde von Blei befreit und von neuem mit Äther niedergeschlagen. Jetzt fiel es als ganz weißes Pulver, enthielt aber doch noch 2,67% Asche, die auf keine Weise zu beseitigen waren. Das Fruchtfleisch enthält 13,5% Saponin.

Zusammensetzung: Bei 4 gut übereinstimmenden Elementaranalysen mit Blei-Kaliumchromatgemisch nach vorherigem Trocknen bei 110° fand May im Durchschnitt 50,33% C und 7,37% H, was zu der Formel $C_{16}H_{28}O_{10}$ stimmt, welche 50,53% C und 7,36% H verlangt. Sapotiretin hat $C_{17}H_{32}O_{10}$. Aus der Molekulargewichtsbestimmung des Acetylesters ergibt sich, daß das Molekül dieser Substanz und daher auch das des Saponins mindestens das Anderthalbfache von dem beträgt, was obiger Formel entspricht. Die Formel lautet danach $C_{24}H_{42}O_{15}$. Sollte beim Acetylieren eine Halbierung des Saponinmoleküls eintreten, so würde das Saponin die Formel haben $C_{48}H_{84}O_{30}$.

Eigenschaften: Das Raraksaponin ist ein reinweißes Pulver, dessen Staub Nase, Rachen und Augen stark reizt. Die wässerige Lösung schäumt stark; selbst eine 50proz. Lösung reagiert neutral und ist optisch inaktiv. Das in der Kälte im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Pulver hält 4,37% Wasser energisch zurück, die erst bei 110° C abgegeben werden. In Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist es ganz unlöslich. Im Aceton lösen sich 0,17%, in Amylalkohol 0,2%, in kaltem abs. Alkohol 1,75%, in 96proz. aber bereits 2,86% und in dünnerem noch viel mehr. Hitze erhöht die Löslichkeit. In Methylalkohol lösen sich 4,61%. Konz. Schwefelsäure färbt unter Wasseranziehung langsam rotviolett. Löst man in Eisessig, der eine Spur Eisenchlorid enthält und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure, so tritt eine rubinrote Grenzschicht auf. Salzsäure löst rosenrot; Erhitzen verstärkt die Färbung. Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt.

---

[1]) Radlkofer, l. c. S. 289.

[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **12**, 103 [1902].

[3]) May, Chem.-pharmakogn. Unters. d. Früchte v. Sapindus Rarak. Diss. Straßburg 1905, S. 15 u. 24.

[4]) May, Chem.-pharmakogn. Unters. d. Früchte v. Sapindus Rarak. Diss. Straßburg 1905, S. 24.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium wird gebläut. Quecksilberchloridlösung wird beim Kochen unter Kalomelausscheidung getrübt. Fehlingsche Lösung wird dagegen auch beim Erhitzen nicht reduziert. Bleiessig sowie Barythydratlösung wirken nur unvollkommen fällend. Dem Bleiniederschlag kann das Saponin ohne Umwandlung in Bleisulfid oder in -sulfat direkt durch heißen Alkohol entzogen werden. Es handelt sich also hier gar nicht um ein echtes Bleisalz, sondern nur um Adsorption. Dies ist ein wichtiger Unterschied von den meisten bisher besprochenen Saponinen.

Spaltungsprodukte: Das Raraksaponin spaltet sich sehr leicht. Schon beim Auskochen der Früchte mit Wasser erfolgt unter Einwirkung der anwesenden sauren Phosphate eine teilweise Spaltung. Die Menge des beim Spalten mit 5 proz. Salz- oder Schwefelsäure erhaltenen **Rarak-Sapogenins** betrug bei Mays Untersuchungen im Mittel 19,8% des angewandten Saponins sowie 31,58% **Hexose** und 26,36% **Pentose** (nicht Arabinose, wie May schreibt). Die Pentose wurde nach der Salzsäure-Phloroglucidmethode von Krüger und Tollens, die Hexose mittels des Lohnsteinschen Gärungssaccharimeters bestimmt. Die Zahlen entsprechen je einem Molekül. Zur Charakterisierung beider Zucker wurden die Osazone beider dargestellt und durch 50 maliges Umkrystallisieren gereinigt. Alsdann lag der Schmelzpunkt des Pentosazons bei 160° und der des Hexosazons bei 196°. Der des letzteren hätte beim völligen Freisein von Pentosazon allerdings 205° betragen müssen. Das Sapogenin des Raraksaponins stellt im frischen feuchten Zustande eine schwammige Masse von hellbrauner Farbe dar. Es läßt sich durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Kohle und Eingießen der entfärbten Lösung in Wasser reinigen. Weiter kann man die alkoholische Lösung nach May[1]) mit Bleiacetat, tropfenweise zugesetzt, bis fast kein Niederschlag mehr erfolgt, fällen und den abgesaugten Niederschlag in Alkohol suspendiert mittels Schwefelsäure zersetzen. Die filtrierte Lösung liefert beim Eingießen in Wasser einen rein weißen Niederschlag von Sapogenin. In einem Überschuß bei Bleiacetat löst sich das sapogeninsaure Blei bei Anwesenheit von Alkohol nach May wieder auf. Das Raraksapogenin ist leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwieriger in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Durch letztere kann es aus seinen Lösungen abgeschieden werden. Sowohl beim Ausfällen als beim Verdunstenlassen bekam May es stets amorph. **Sapogenin-Kalium, -Natrium, -Barium** und **-Blei** sind Salze, welche sich in bezug auf ihre Löslichkeit in Alkohol und in Wasser umgekehrt verhalten als das Sapogenin selbst. Bei überschüssigem Zusatz des fällenden Salzes gehen sie auch in alkoholische Lösungen über. Das Kaliumsalz bildet büschelförmige Nadeln, aber Kohlensäure wirkt auf alle diese Salze bereits zersetzend. Die Elementaranalyse des gereinigten Sapogenins ergab 68,41% C und 8,69% H. Die Formel C_4H_6O erfordert 68,57% C und 8,57% H. Die Molekulargewichtsbestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel ergab 225, weshalb die empirisch gefundene Formel, deren Molekulargröße 70 ist, zu verdreifachen ist. Die so gewonnene Formel $C_{12}H_{18}O_3$ dürfte in dieselbe Reihe gehören wie z. B. das Herniariasapogenin $(C_{14}H_{22}O_3)_2$, das Verbascumsapogenin $(C_{15}H_{24}O_3)_2$ und das Digitogenin $(C_{15}H_{24}O_3)_2$.

Derivate: Durch vierstündiges Kochen von Raraksaponin mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Glycerinbade wurde der **Acetylester des Raraksaponins** von May[2]) dargestellt. Das braune Reaktionsgemisch wurde in warmes Wasser gegossen, die sich abscheidende Masse mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Kohle am Rückflußkühler erhitzt und durch Einfiltrieren in mit Salzsäure angesäuertes Wasser der Ester von neuem abgeschieden. Die weiße Masse wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, dann in Äther gelöst und noch mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Äthers wurde der weiße Rückstand im Exsiccator über Natronkalk getrocknet. Aus gesättigter Eisessiglösung läßt er sich in Krystallen, freilich mangelhaften, gewinnen. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Kalihydrat, Natronhydrat und Barytlauge verseifen ihn. Die Elementaranalyse ergab im Durchschnitt von 3 Versuchen 53,18% C und 6,54% H. Für die Formel $C_{16}H_{22}O_{10}(OCCH_3)_6$ werden 53,16% C und 6,33% H verlangt. Dazu stimmte auch die maßanalytische Bestimmung der Acetylgruppen. Die Bestimmung der Molekulasgröße ergab als Mittel von 3 Versuchen 951. Dies zwingt die obige Formel auf das Anderthalbfache zu vergrößern, also auf $C_{24}H_{33}O_{15}(OCCH_3)_9$, deren Mol.-Gewicht sich auf 948 berechnet.

---

[1]) May, l. c. S. 53.
[2]) May, l. c. S. 48.

Wirkung: Wie ich[1]) fand, ist die Wirkung auf Blut annähernd ebenso stark als die des Sapindussapotoxins.

Anhang: Von Waage werden von den Sapindusarten noch *Sapindus acuminatus, S. balicus, S. Manatensis, S. oahuensis, S. vitiensis, S. marginatus* und *S. trifoliatus* als Saponinpflanzen genannt. In *Sapindus inequalis* D. C. findet sich nach Czapek[2]) ebenfalls ein Saponin, und zwar wohl hauptsächlich im Fruchtfleisch. Radlkofer ist sogar der Meinung, daß das Fehlen von Saponin im Fruchtfleisch einer Pflanze die Zugehörigkeit derselben zur Gattung Sapindus ausschließt. Diese Ansicht wird aber nicht allgemein anerkannt. Von Gattungen der *Sapindaceae,* welche mit Sapindus nahe verwandt sind, und von denen nach L. Radlkofer[3]) alle Arten saponinhaltige Früchte sowie z. T. auch saponinhaltige Blätter produzieren, nenne ich Sarcopteryx, Jagera, Trigonachras, Lepidopetalum und Blighia; diesen schließen sich als etwas entferntere Verwandte die Gattungen Guioa, Elattostachys, Harpullia, Nephelium und Xerospermum an. Bei diesen letzteren sind nicht alle Arten saponinhaltig. Bei *Xerospermum acuminatum* und bei *Haplocoelum inopleum* findet sich das Saponin nur im Embryo, und zwar hier nur in besonderen Zellen. Gänzlich erfüllt von einer saponinartigen Substanz ist dagegen der Embryo von Filicium. Von den Gattungen Otophora und Lepisanthes enthalten nur wenige Arten ein Saponin. So ist ein solches nachweisbar in dem inneren Teile der Fruchtwand von *Otophora amoena* und im Pericarpe von *Lepisanthes heterolepis,* bei letzterer Pflanze ausgezeichnet durch doppelte Brechung des Lichtes. Bei Valenzuelia enthalten nur die Blätter ein Saponin. Bei Haplocoelon findet sich in den Blättern und Samen eine saponinähnliche Substanz, aber kein gewöhnliches Saponin. Überhaupt betont Radlkofer, daß die Saponine der Sapindaceen keineswegs untereinander identisch sein dürften, sondern eine ganze Gruppe bilden. Merkwürdig ist, daß die Früchte der *Blighia sapida* Kon., deren Saponingehalt außer von Radlkofer auch von Waage[4]) bezeugt wird, eßbar sind. Allerdings ergänzt Dragendorff[5]) diese Angabe dahin, daß die unreifen Früchte Erbrechen erregen. Wahrscheinlich wandelt sich also beim Reifen das Saponin in eine ungiftige Substanz um. Bei *Paullinia sorbilis* Mart., der Stammpflanze der Guaranapaste, fand Th. Peckolt[6]) in der Samenschale ein Saponin. In einer Reihe weiterer Vertreter unserer Familie fand oder vermutet Greshoff[7]) Saponin, so z. B. in acht Arten der *Serjania,* in sieben Arten der *Paullinia,* in *Dodonaea viscosa* L., in *Harpullia arborea* Radlk., *Harpullia thanatophora* Bl., *Harpullia cupanoides, Magonia glabrata* St. Hil., *Magonia pubescens* St. Hil., *Cardiosperma Halicacabum* L., *Cupania regularis* Bl., *Ganophyllum falcatum* Bl., *Nephelium longana* Camb. usw. Nach A. Beitter[8]) enthält auch *Dialopsis africana* ein Saponin.

Maclayin.

$C_{17}H_{32}O_{10}$.

Benennung: Obiger Name wurde von dem Entdecker L. Spiegel[9]) abgeleitet von dem Namen der Stammpflanze *Illipe Maclayana.* Mit der Macleya cordata (Papaveraceae) hat der Name keinen Zusammenhang und darf daher nicht, wie die Chemikerzeitung[3]) in ihrem Originalbericht irrigerweise es tut, Macleyin geschrieben werden.

Vorkommen: Das Maclayin findet sich in den Nüssen der *Illipe Maclayana* (Sapotaceae), welche aus Neuguinea zu uns kommen. Der Kern dieser Nüsse ist der Sitz unseres Glykosides. Es findet sich hier neben 8,25% Fett.

Darstellung: Kocht man die entfetteten Samenkerne mit Alkohol aus und versetzt das heiß gewonnene Filtrat nach dem Abküklen mit Äther, so erhält man als Niederschlag unsere Substanz.

---

[1]) May, l. c. S. 44.
[2]) Czapek, Biochemie d. Pflanzen **2**, 599.
[3]) Radlkofer, Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Klasse, **1878**, 288.
[4]) Waage, Pharmaz. Centralhalle **1892**, 686.
[5]) Dragendorff, Heilpflanzen. Stuttgart 1898, S. 695. — Jackson, Chem. and Drugg. **1892**, 749.
[6]) Th. Peckolt, Jahresber. d. Pharmazie, **1867**, 144.
[7]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands plantentuin **29**, 38 [1900]; Apoth.-Ztg. **1893**, Nr. 95, 589.
[8]) Beitter, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1902**, 213.
[9]) Spiegel, Chem.-Ztg. **1896**, Nr. 97.

Eigenschaften: Mehrmals durch Umfällen gereinigt, ist das Maclayin ein schneeweißes N- und S-freies Pulver. An der Luft zerfließt es zu einem wasserhellen Sirup, der im Exsiccator zu einer bröckeligen Masse von krystallinischem Bruche eintrocknet. Die Substanz ist in Essigäther, Chloroform usw. selbst beim Erhitzen kaum löslich. In siedendem abs. Äthyl- und Amylalkohol löst es sich schwer und scheidet beim Erkalten zum Teil wieder ab. Beim trocknen Erhitzen sintert es oberhalb 158° unter Bräunung und schmilzt bei weiterem Erhitzen bis auf 165°. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich erst orange, dann rosenrot und bei Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromat violett.

Zusammensetzung: Die Analysen der exsiccatortrocknen Substanz ergaben nach Spiegel im Durchschnitt 51,46% C und 8,08% H. Diese Werte passen zu der Formel $C_{17}H_{32}O_{10}$, welche 51,51% C und 8,08% H erfordert. Sie hat das Mol.-Gewicht 396; gefunden wurde 398 bei Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung. Da die Formel $C_{17}H_{32}O_{10}$ einem Anfangssapogenin, nämlich dem Sapotiretin, zukommt, ist zu vermuten, daß das Maclayin in die Gruppe der präformierten intermediären Glykoside gehört. Vielleicht gelingt es, daneben auch noch das primäre Saponin aufzufinden.

Spaltungsprodukte: Beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure erhielt Spiegel nach kurzer Zeit einen gallertigen Niederschlag. Gleichzeitig trat ein Geruch nach flüchtigen Säuren ein. Im Filtrat fand sich **d-Glucose**, deren Glucosazon den Schmelzp. 204° hatte. Auch die Rechtsdrehung und das Verhalten gegen Fehlingsche Lösung stimmten zu d-Glucose. Das in Wasser unlösliche Spaltungsprodukt bildete nach dem Trocknen eine weiße hornartige Masse, welche bei oberhalb 220° sintert und bei 257° unter Bräunung schmilzt. Aus alkoholischer Lösung erstarrt es langsam zu einer kolophoniumartigen Masse. Diese läßt sich zu einem glänzenden weißen Pulver zerreiben, deren Schmelzpunkt schon bei 209° bis 210° liegt. Spiegel nennt diese Substanz **Maclayetin.** (Auch hier ist die Schreibart Macclayetin der im Originalbericht enthaltenen Macleyetin vorzuziehen.) Es löst sich in Alkohol mit saurer Reaktion und fällt bei Wasserzusatz wieder aus. Mit Barythydrat liefert es ein in Wasser leicht lösliches Salz von neutraler Reaktion. Die Elementaranalyse ergab für das Maclayetin 62,01% C und 8,60% H. Spiegel leitet daraus die Formel $C_{11}H_{18}O_4$ ab, welche 61,68% C und 8,41% H erfordert. Ich halte es nicht für unmöglich, die gefundenen Werte, die nur auf 2 Analysen beruhen, von denen die eine offenbar zu wenig C lieferte, auf die Formel $C_{20}H_{32}O_7$ zu beziehen, welche genau den C-Gehalt hat, welcher bei der zweiten Analyse gefunden wurde, nämlich 62,50%. Der H-Gehalt dieser Formel ist 8,25%. In diesem Falle würde die Substanz isomer sein mit dem Seneginin von Funaro (vgl. S. 191). Allerdings müßte die Formel des Maclayins dann mindestens verdoppelt werden. Für die Spaltung stellt Spiegel folgende unwahrscheinliche Formel auf:

$$\underset{\text{Maclayin}}{C_{17}H_{32}O_{10}} + O = \underset{\text{d-Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Maclayetin}}{C_{11}H_{18}O_4} + H_2O$$

Derivate: Rauchende Salpetersäure liefert beim Erwärmen eine in Wasser unlösliche, aus Alkohol gut krystallisierende **unbenannte Säure,** die bei 200° unter Schwärzung schmilzt. Benzoylchlorid und Natronlauge liefern einen krystallinischen **Maclayinbenzoylester.** Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefern beim Kochen einen **Maclayinacetylester,** der in Wasser unlöslich ist, aber aus Alkohol in schönen Blättern krystallisiert und bei 124° schmilzt.

Wirkung: Nach Langgaard und Elsner[1]) wirkt das Maclayin lokal stark reizend, so daß am Auge eitrige Entzündung entsteht. Die Muskulatur wird unter der Einwirkung unseres Giftes eigentümlich starr. Subcutan ruft es bei Fröschen zentrale Lähmung hervor und verursacht bei Warmblütern Tod durch Herz- und Gefäßlähmung und Gerinnselbildung an den Herzklappen und Ekchymosen unter dem Endokard. Von einer Wirkung aufs Blut sagen Langgaard und Elsner nichts. Ich fand, daß es ein typisches Saponin ist, welches 1 proz. Menschen- und Katzenblut noch in der Verdünnung 1 : 30000 völlig hämolysiert. Auch das Maclayetin hat nach meinen Versuchen noch erhebliche hämolysierende Wirkung. Das Verfüttern des Maclayapreßkuchen an Haustiere ist daher nicht unbedenklich.

---

[1]) Langgaard u. Elsner, siehe bei Spiegel, Chemiker-Zeitung **1896**, Nr. 97.

Illipesaponin.

$C_{17}H_{26}O_{10}$.

Die **Benennung** stammt vom Entdecker L. Weil[1]).

Vorkommen: Das Illipesaponin findet sich neben 48% festem, als Illipebutter bezeichnetem Fett und neben viel Stärke in einer Menge von 9,5% in den trocknen Kotyledonen der Samen von *Illipe latifolia* Engl. sive *Bassia latifolia* Roxb. in Bengalen.

Darstellung: Weil benutzte die Bleimethode. Er fand das Saponin im Filtrat der neutralen Bleiacetatfällung der Dekokte und schlug es daraus durch Bleiessig nieder. Aus dem zersetzten Niederschlag wurde es durch heißen Alkohol extrahiert und aus dem Filtrat mit Äther ausgefällt. Auch nach der Magnesiamethode läßt es sich darstellen.

Eigenschaften: Das Illipesaponin ist ein rein weißes Pulver, dessen Staub die Nase heftig reizt und das zwar zunächst mild schmeckt, aber nachträglich im Halse heftig kratzt. Ob es aschefrei ist, gibt Weil nicht an. In Wasser sowie in 80proz. Chloralhydratlösung ist es in jedem Verhältnis löslich. In Weingeist löst es sich kalt nur entsprechend dem Wassergehalt. Abs. Alkohol löst nur in der Siedehitze. Chloralalkoholat (66proz.) löst wenig. Gute Lösungsmittel sind Methylalkohol, Isobutylalkohol, Eisessig und heißer Essigäther. Wässerige Lösungen dialysieren nur mangelhaft und werden leicht trübe. Beim Erhitzen der trocknen Substanz tritt bei 180° ohne vorheriges Schmelzen Verkohlung ein. Konz. Schwefelsäure färbt langsam violett. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen von Illipesaponin reduziert, Fehlingsche Lösung aber nur mangelhaft. Bleiessig sowie Barythydrat fällen die wässerige Lösung.

Zusammensetzung: Die Verbrennung im geschlossenen Rohre mit Kupferoxyd und unter schließlicher Zuhilfenahme eines Sauerstoffstromes ergab im Durchschnitt von 2 Analysen 52,27% C und 6,75% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$, welche 52,31% C und 6,67% H erfordert.

Betreffs der **Spaltungsprodukte** gilt das oben S. 208 über die des Sapindussapotoxins Gesagte. Beim Zerkochen mit fixem Alkali tritt, falls man nachher ansäuert, ein Geruch nach **flüchtigen Fettsäuren** auf.

Derivate: Durch Kochen mit Natronlauge und Benzoylchlorid ließ sich ein **Benzoylester** darstellen und damit die Anwesenheit alkoholischer Hydroxylgruppen erweisen.

Wirkung: Noch bei 18000facher Verdünnung wirkt das Illipesaponin auf verdünntes Rinderblut hämolytisch.

Anhang: In den Blättern der *Illipe latifolia* fand Boorsma[2]) ein durch Baryt nicht fällbares, mit dem Vorstehenden also nicht identisches **Illipeblätter-Saponin.** Das Holz der Illipe latifolia kommt als Moaholz in den Handel. Der bei der Verarbeitung desselben entstehende Staub wirkt entzündungserregend auf die Schleimhäute und auf die äußere Haut. Diese Wirkung beruht vermutlich auf einem Gehalte an Saponin. Die Samen der der Illipe latifolia nahe verwandten *Illipe Malabrorum* Kg. sive *Bassia longifolia* L. liefern beim heißen Pressen beträchtliche Mengen (bis 51%) eines festen Fettes, welches als Mowrahbutter in den Handel kommt. Die Preßrückstände bilden das Mowrahmehl, welches mehrfach als Kraftfutter in den Handel gebracht worden ist, aber nach einer von mir[3]) untersuchten Probe fast 10% eines Saponins, **Mowrin** genannt, enthält. Dieses Saponin erwies sich für Kalt- und Warmblüter als sehr giftig. Die roten Blutkörperchen von Menschenblut wurden davon noch bei 25000facher Verdünnung des Giftes ihres Farbstoffes beraubt. Bei 2 Schafen innerlich verabfolgt, setzte ein derartiges Präparat nach Kellner, Volhard, Just und Honcamp[4]) die Ausnutzungskraft des Magendarmkanales für Futterstoffe wesentlich herab. Als vorstehendes bereits gedruckt vorlag, erschien eine Mitteilung von Benj. Moore, Fred. W. Baker-Young und Miß S. C. M. Sowton[5]), wonach diese Autoren das Mowrin analysiert haben. Sie erhielten 51,9% C und 6,85% H. Weil erhielt für das Illipesaponin 52,27% C und 6,75% H. Ich vermute, daß beide Substanzen dieselbe prozentische Zusammen-

---

[1]) Weil, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Diss. Straßburg 1901, S. 58.

[2]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. bot. de Buitenzorg, Nr. 14, Pharmakologie Nr. 1, 31 [1902].

[3]) Kobert, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen **71**, 259 [1909.] — E. Valenta, Journ. de Pharm. et de Chim. **13**, 210 [1886].

[4]) Kellner usw., Deutsche Landwirtschaftl. Presse **29**, Nr. 103, 832 [1902].

[5]) Moore, Baker-Young u. Sowton, Brit. med. Journ. **1909**, 28. Aug. Nr. 2539; Pharmaceutical Journ. **83**, 364 [1909]; Biochemic. Journ. **5**, 94 [1909]. (Letzteres nicht berücksichtigt).

setzung haben, und daß also auch dem Mowrin die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ zukommt. Die englischen Autoren berechnen nach einigen späteren Analysen die Formel $C_{51}H_{84}O_{32}$. Das Sapogenin des Mowrins nennen sie **Mowrahsäure,** da es wie alle Sapogenine sauer reagiert. Die Genannten berechnen seine Formel zu $(C_5H_2O_2)_6$. Sie fanden, daß das Mowrin nicht nur hämolytische, sondern auch digitalinartige Wirkung besitzt. Ich konnte mich von letzterer nicht überzeugen. Die Mowrahsäure besitzt noch hämolytische Wirkung; Behandeln mit Brom hebt diese auf.

Achrassaponin.

$C_{21}H_{34}O_{10}$.

Benennung: Der Entdecker Boorsma[1]) hat der Substanz diesen Namen gegeben, der sich von der Stammpflanze herleitet und der eindeutig und kurz ist.

Vorkommen: In den lufttrocknen Samenkernen von *Achras Sapota* L. sive *Sapota Achras* (Sapotaceae) zu 1% neben 23% Fett und Spuren von Alkaloid. Michaud will außerdem noch ein krystallinisches Glykosid, Sapotin, darin gefunden haben; von diesem werden wir später reden. Boorsma bestreitet, daß außer Zucker noch andere krystallinische organische Stoffe, welche hier in Betracht kommen könnten, vorhanden sind.

Darstellung: Das entfettete Pulver der Samenkerne wird im Schüttelapparat mehrere Male mit Chloroformwasser extrahiert, der filtrierte und eingeengte Auszug zur Reinigung mit Bleiessig versetzt, der Saponin nicht fällt, und das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit. Das Filtrat wird nahezu neutral gemacht und dann dialysiert, wobei Zucker, Salze und andere Stoffe weggehen, aber nicht das Saponin. Nach Beendigung der Dialyse wird die Flüssigkeit aus dem Dialysator bei mäßiger Wärme eingetrocknet, der Rückstand zerrieben und mit einem Gemisch aus 1 Volumen Alkohol und 2 Volumen Chloroform ausgekocht. Das heiß gewonnene Filtrat wird eingeengt und das Saponin daraus mit Äther niedergeschlagen.

Eigenschaften: Das Achrassaponin ist ein weißes Pulver, welches aber im lufttrocknen Zustande noch 14—15% Wasser enthält. Es schmeckt sehr scharf. Es löst sich leicht in Wasser, in Methylalkohol, in Eisessig und in 25 proz. Äthylalkohol. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Weder neutrales Bleiacetat, noch Bleiessig, noch gesättigtes Barytwasser fällen es. Im Gegenteil löst es sich in diesen Reagenzien leicht auf. Darin liegt ein wesentlicher Unterschied von allen bisher besprochenen Saponinen. Konz. Schwefelsäure färbt das Pulver erst orange, dann lila, und zuletzt entsteht in dem braun gewordenen Gemische ein schmutzig-purpurner Bodensatz.

Zusammensetzung: Es liegt bisher nur eine von Boorsma[2]) an der völlig entwässerten Substanz ausgeführte Analyse vor, welche 56,05% C und 7,92% H ergab. Dies stimmt zu der Formel $C_{21}H_{34}O_{10}$, welche 56,28% C und 7,62% H verlangt. Boorsma bringt die Formel $C_{37}H_{64}O_{18}$ in Vorschlag, welche 55,78% C und 8,04% H verlangt. Mir scheint die erstgenannte Formel besser zu passen. Zur Entscheidung, wer recht hat, wäre die Bestimmung der Molekulargröße nötig.

Spaltungsprodukte: Nach einstündigem Kochen mit 4 proz. Salzsäure ist die Spaltung vollendet. Das **Achrassapogenin** ist in Wasser zwar ganz unlöslich, aber es schäumt damit. In verdünnter Natronlauge löst es sich zu einer klaren stark schäumenden Flüssigkeit. In Natriumcarbonatlösung löst es sich auch, aber nicht klar. In Alkohol, Äther, Eisessig, löst es sich vollständig, in Chloroform nur schwierig. Über den **Zucker** ist nichts Näheres bekannt.

Wirkung: Das Achrassaponin löst nach Boorsma die Blutkörperchen in verdünntem Blute noch bei 1 : 60 000 nach einigen Stunden und bei 1 : 75 000 noch nach 24 Stunden.

Anwendung: Die Samen werden als Diureticum benutzt.

Anhang: Die Zweigrinde von *Achras Sapota* enthält auch ein Saponin sowie ein wenig Alkaloid. In den Blättern ist Saponin nicht oder kaum nachweisbar. Das Fleisch der Früchte schmeckt sehr gut; daher bilden die Früchte ein geschätztes Obst. Offenbar enthalten sie also im Fruchtfleisch kein Saponin oder nur Spuren davon.

---

[1]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. bot. de Buitenzorg Nr. 14, Pharmakologie Nr. 1, 28 [1902].

[2]) Boorsma, l. c. S. 28.

Sapotin.

$C_{29}H_{52}O_{20}$.

Benennung: G. Michaud[1]) hat die Substanz entdeckt und benannt. Später hat Peckolt[2]) die Substanz von neuem dargestellt und den Namen beibehalten.

Vorkommen: In *Achras Sapota* L. sive *Sapota Achras* Mill. und in der Var. *Sapota sphaerica* Bg.

Darstellung: G. Michaud[1]) entfettete die Samenkerne von Achras Sapota (Sapotaceae) mittels Benzol, kochte sie dann mit 90 proz. Alkohol aus und filtrierte sofort heiß. Schon beim Abkühlen schied sich eine voluminöse Masse mikroskopischer Krystalle aus, die jedoch nach Abgabe des Krystallalkohols amorph wurden. Diese Substanz nennt er Sapotin. Nach dem oben über Achrassaponin Gesagten sollte man vermuten, daß beide Substanzen identisch sind. Zum mindesten muß angenommen werden, daß Michaud das Achrassaponin bei seiner Darstellungsart mit in den Niederschlag bekam. Th. Peckolt[2]) fand bei der frischen Pflanze im Fruchtfleisch 0,013%, in den Blättern 0,076% und in der Rinde 0,044% krystallisiertes Sapotin. In den Kernen fand er 0,08 einer Modifikation dieser Substanz, welche er **Sapotinin** nennt und das ich für ein sekundäres Glykosid halte. Er sagt von diesem Sapotinin ausdrücklich, daß es wohl zur Gruppe der Saponine gehöre. In *Sapota Achras* var. *sphaerica* Bg. scheint er in den Kernen nichts gefunden zu haben; er redet nur vom Vorkommen von Sapotin im Fruchtfleisch (0,0036%) und in den frischen Blättern (0,865%).

Eigenschaften: Sapotin und Sapotinin sind weiße krystallinische Pulver von bitterlich kratzendem Geschmack. Sie reizen die Schleimhäute heftig. Sapotinin löst sich außer in Wasser und in Alkohol auch in Äther. In Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Das Sapotin schmilzt unter Bräunung bei 240° und besitzt ein Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -32,11°$. In Wasser und in kochendem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Der wichtigste Unterschied des Sapotins vom Achrassaponin ist der, daß es von Bleiessig bei vorsichtigem Zusatz wohl gefällt und nur durch einen Überschuß wieder aufgelöst wird. Da Boorsma sein Achrasasponin aus dem Filtrate der Bleiessigfällung darstellte, so ist klar, daß seine Analyse sich auf eine von Sapotin freie Substanz bezieht, während vom Sapotin nach obiger Darstellung behauptet werden muß, daß es das Achrassaponin mitenthielt. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich das Sapotin granatrot. Fehlingsche Lösung reduziert es nicht.

Spaltungsprodukte: Hydrolytisch wird es von verdünnten Mineralsäuren nach Michaud gespalten nach der Formel

$$\underset{\text{Sapotin}}{C_{29}H_{52}O_{20}} + 2\,H_2O = 2\,\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Sapotiretin}}{C_{17}H_{32}O_{10}}.$$

Das Sapotiretin ist amorph, in Alkohol leicht löslich, in Wasser und Äther aber unlöslich. Daß das Sapotiretin mit dem Maclayin isomer ist, habe ich schon S. 212 erwähnt. Ich schließe daraus, daß es noch weiter spaltbar ist.

Wirkung: Wie ich[3]) fand, wirkt Sapotin noch bei 6000 facher Verdünnung auf Blutkörperchen von Enten hämolysierend. Auf Rinder- und Katzenblut dürfte es noch stärker wirken. Bei Einspritzung ins Blut von Katzen wirkt es noch bei 20 mg pro Kilogramm Körpergewicht letal und bringt typische Saponinveränderungen, namentlich im Darmkanal, hervor. Die eingetretene Hämolyse erkennt man daran, daß vor dem Tode Hämoglobinurie erfolgt.

Anhang: Eine in Marokko heimische Sideroxylonart (Sapotaceae) enthält ein von Cotton dargestelltes Glykosid **Arganin**, welches aus Alkohol in kleinen Prismen gewonnen werden kann, aber an der Luft Wasser anzieht und dabei gummiartig wird. Es wird von van Rijn[4]) als wahrscheinlich mit dem Sapotin identisch angesprochen.

---

[1]) Michaud, Archiv des sc. phys. et nat. 1891, novembre. Amer. chem. Journ. **13**, 572 [1891].
[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 36 [1904].
[3]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904, S. 43.
[4]) van Rijn, Die Glykoside. Berlin 1900, S. 351.

Mimusopssaponin.

$C_{58}H_{100}O_{28}$.

Benennung: Der Name stammt vom Entdecker der Substanz, Boorsma[1]). Er lehnt sich an die Stammpflanze an.

Vorkommen: Dies Saponin findet sich in den Samenkernen von *Mimusops Elengi* L. (Sapotaceae) in einer Menge von 2% neben 21% fettem Öl.

Darstellung: Wie die des Achrassaponins.

Eigenschaften: Denen des Achrassaponins sehr ähnlich. Die lufttrockne Substanz enthält 13—14% Wasser.

Zusammensetzung: Vier Elementaranalysen ergaben im Durchschnitt 55,64% C und 8,08% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{37}H_{64}O_{18}$, welche 55,78% C und 8,04% H verlangt. Es kann aber auch auf Glieder der Kilianischen Reihe bezogen werden. Die Formel $C_{58}H_{100}O_{28}$ verlangt 55,91% C und 8,10% H. Die Formel $C_{57}H_{98}O_{28}$ verlangt 55,57% C und 8,03% H.

Spaltungsprodukte: Das **Sapogenin** des Mimusopssaponins stimmt bis auf Kleinigkeiten mit dem des Achrassaponins überein. Seine Lösung in Natriumcarbonat ist fast klar.

Wirkung: Das Mimusopssaponin löst bei 1 : 20 000 die Blutkörperchen von 1 proz. Blutkochsalzgemisch binnen 15 Minuten und bei 1 : 40 000 nach 24 Stunden. Fische, welche man in eine Lösung des Glykosides 1 : 100 000 setzt, sterben nach vielen Stunden, in einer Lösung 1 : 25 000 aber schon nach 1 Stunde. Das Mimusopssapogenin besitzt keine hämolytischen Wirkungen mehr; wohl aber wirkt es, subcutan eingespritzt, noch giftig.

Anhang: Aus den getrockneten Samenkernen der eßbaren Früchte von *Mimusops Kauki* L. stellte Boorsma[2]) mehr als 1% eines Saponins dar, welches in den Kernen neben 16% fettem Öl enthalten ist. Dieses Saponin ist, wie das obige, ein weißes Pulver, welches lufttrocken noch 13,7% Wasser enthält. Wie jenes ist es weder durch Bleiessig noch durch Baryt fällbar; auch in bezug auf Löslichkeit und Reaktionen gleicht es jenem. Auf 1 proz. Blutkochsalzgemisch wirkt es bei 1 : 40000 nach 30 Minuten total hämolytisch. Die Wirkung ist also eine sehr starke. In den Samenkernen von *Mimusops coriacea* Miq. ist nach Th. Peckolt[3]) ebenfalls wahrscheinlich ein Saponin enthalten. Außer den im vorstehenden genannten sind noch viele andere Vertreter der Klasse der *Sapotaceae* saponinhaltig. So fand Boorsma[2]) in den Samen der *Payena Leerii* Kurz ein Saponin, welches dem eben besprochenen sich sehr ähnlich verhält. Weiter fand er ein Saponin in den Samen von *Payena Surigariana* var. *Junghuhniana* Burck. Die Samen von *Palaquium borneense* Burck enthalten neben 58% Fett ein nach Boorsma in Baryt und in Bleiessig völlig lösliches Saponin, welches noch bei 75 000facher Verdünnung hämolytisch wirkt. Bei *Palaquium Beauvisagei* Burck erwiesen sich die Blätter als saponinhaltig; ebenso bei *Sideroxylon bancanum* Burck. Bei *Sideroxylon indicum* Burck fand Boorsma sowohl in den Blättern als in der Rinde ein Saponin, welches noch bei 20 000facher Verdünnung den Blutkörperchen den Farbstoff entzog. Bei *Chrysophyllum Roxburghii* G. Don. und bei *Chr. Cainito* L. findet sich nach Boorsma nur in den Samen Saponin, und zwar bei letzterer ein durch Bleiessig nicht fällbares. Bei *Chrysophyllum glycyphloeum* Casar. sive *Lucuma glycyphloea* Mart. et Eichler sive *Pradosia lactescens* Radlk. sitzt das Saponin in der Rinde. Diese ist die seit lange bekannte Monesiarinde, welche kürzlich von neuem durch Tschirch[4]) untersucht worden ist. Sie enthält neben dem als **Monesin** bezeichneten Saponin auch Glycyrrhizin. Von Derosne, Henry und Payen[5]) stammen die ersten Untersuchungen der Monesiarinde. Durch ihren Gehalt gleichzeitig an Monesin und an Glycyrrhizin eignet sie sich vorzüglich als lösendes Expectorans und ist als solches z. B. von Rosanoff[6]) empfohlen worden. Ich[7]) fand, daß selbstdargestelltes Monesin im Reagensglas noch bei starker Verdünnung 1 proz. Blutkochsalzlösung lackfarbig macht und daß es bei Einspritzung ins Blut von Katzen diese unter Hämoglobinurie tötet.

[1]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. bot. de Buitenzorg, Nr. 14, Pharmakologie Nr. 1, 29 [1902].
[2]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. bot. de Buitenzorg Nr. 14, Pharmakologie Nr. 1, 30 [1902].
[3]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 28 [1904].
[4]) Tschirch, Archiv d. Pharmacie **246**, 246, 558 [1908.]
[5]) Derosne, Henry u. Payen, Journ. de Pharmazie **27**, 20 [1840]. — Payen, Examen chimique médical du Monesia. [Paris 1841.]
[6]) Rosanoff, Mediz. Obosrenie **1890**, 1136.
[7]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1904 S. 42.

Chamälirin.

$C_{56}H_{96}O_{28}$.

Benennung: N. Kruskal[1]), welcher zuerst die Substanz rein darstellte und analysierte, gab obigen Namen, der von der Stammpflanze hergeleitet ist.

Vorkommen: Chamälirin findet sich in der als False unicorn root bezeichneten Wurzel von *Chamaelirium luteum Asa Gray* sive *Helonias dioica Pursh* (Liliaceae, Unterfamilie der Melanthaceae oder Colchicaceae) in einer Menge von 9,5%.

Darstellung: Die vereinigten filtrierten Abkochungen der zerkleinerten Wurzel werden mit Magnesia usta zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand zu Pulver verrieben und mit abs. Alkohol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten heiß filtrierten Dekokte werden eingedampft, der Rückstand ev. nochmals in kochendem Alkohol gelöst und in Äther filtriert. Dabei scheidet sich das Chamälirin in weißen Flocken ab.

Zusammensetzung: Die fünf von Kruskal ausgeführten Elementaranalysen ergeben im Durchschnitt 55,02% C und 8,24% H. Dies entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_9$, welche 55,10% C und 8,16% H verlangt. Da die Formel jedoch eine für Saponinsubstanzen ungewöhnliche ist, liegt es nahe, noch andere heranzuziehen. So erfordert die zur Flückigerschen Reihe gehörige Formel $C_{36}H_{62}O_{18}$ 55,24% C und 7,93% H und kann daher wohl mit herangezogen werden. Aber es kann sich auch um ein Glied der Digitoninreihe handeln, denn die Formel $C_{56}H_{96}O_{28}$ verlangt 55,23% C und 7,95% H. Ich möchte letztere Formel bevorzugen. Leider liegen die zur Klärung der Frage nötigen Molekulargewichtsbestimmungen überhaupt noch nicht vor.

Eigenschaften: Chamälirin ist ein weißes, dem Gummi arabicum ähnliches Pulver von intensiv bitterem Geschmack, der noch bei 5000facher Verdünnung wahrnehmbar ist. In Wasser ist es sehr leicht löslich, aber auch in starkem kalten Weingeist löst es sich gut, während die meisten neutralen Saponine nur in der Hitze alkohollöslich sind. In Äther und Chloroform ist es ganz unlöslich. In Methylalkohol und in Amylalkohol löst es sich viel besser als z. B. Sapindussapotoxin, Quillajasapotoxin, ja selbst als Quillajasäure. Die wässerige Lösung wird von neutralem Bleiacetat nicht gefällt, wohl aber von Bleiessig sowie von Barythydrat und, wie ich[2]) fand, von gesättigter Ammonsulfatlösung. Kaliumpermanganat wird davon entfärbt. Ammoniakalisches Silbernitrat wird beim Kochen reduziert. Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium wird, wie ich[3]) fand, schon in der Kälte durch Reduktion gebläut. Konz. Schwefelsäure sowie Vanadinschwefelsäuremonohydrat färben das Chamälirin dunkelviolett, Vanadinschwefelsäuredihydrat färbt kirschrot. Auch Selenschwefelsäure färbt schön rot. Fröhdes Reagens färbt langsam vom Rande her violett. Konz. Salpetersäure löst farblos; beim Erwärmen dieser Lösung mit Kaliumbichromat erfolgt Grünfärbung. Konz. Salzsäure löst ebenfalls farblos. Beim Erwärmen wird die Lösung dunkler, und Wasserzusatz läßt dunkle, fast schwarze Flocken ausfallen.

Spaltungsprodukte: Durch Kochen mit Salzsäure erhielt Kruskal eine Spaltung in 44,9% Sapogenin, 45,68% Glykose, gerechnet als Dextrose, und 9,13% einer harzigen, aromatisch riechenden sonstigen Substanz, deren Natur nicht festgestellt wurde. Das Chamälirium-Sapogenin wird von Kruskal als **Chamälirigenin** bezeichnet. Es weicht durch sein Aussehen von den gewöhnlichen Sapogeninen ab, denn es blieb bei Reinigungsmethoden, welche die anderen fast weiß machten, schwärzlich, was wohl auf Beimischung einer anderen Substanz zu beziehen ist. Beim Kornradensapogenin liegen die Verhältnisse ganz ähnlich (vgl. S. 170). Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich violett. Die hydrolytische Zerlegung des Chamälirins geht nach Kruskal[4]) auch ohne Mineralsäuren vor sich, wenn man die wässerige Lösung der Substanz im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt.

Wirkung: Das Chamälirin macht nur schwache Hämolyse; bei 1 : 700 ist die Grenze seiner Lösungsfähigkeit für 1 proz. Rinderblut. Bei Entfernung des Serums war die Wirkung des Chamälirins auf die Blutkörperchen wie die aller Saponine etwas stärker. Das isolierte überlebende Herz wird von Chamälirin ebenfalls viel weniger geschädigt als von anderen Saponinen. Bei direkter Einspritzung ins Blut der Halsvene waren 427 mg Chamälirin pro

[1]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **6**, 4, 24 [1891].
[2]) Kobert, Beiträge z. Kenntnis d. Saponinsubstanzen. Stuttgart 1903, S. 25.
[3]) Kobert, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **6**, 45 [1891].
[4]) Kruskal, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **6**, 43 [1891].

Kilogramm Körpergewicht noch nicht imstande, eine Katze zu töten. Die Wirkung unserer Substanz ist also in jeder Hinsicht viel schwächer als die der meisten Saponine.

Anwendung: Die falsche Einhornwurzel wird in Amerika als Wurmmittel, als harntreibendes Mittel sowie als Mittel zur Zusammenziehung der Gebärmutter arzneilich verwendet. Große Dosen machen als Nebenwirkungen Erbrechen und Speichelfluß.

Anhang: Die Zwiebel des ebenfalls in die Unterfamilie der *Melanthaceae* oder *Colchicaceae* gehörigen *Chlorogallum pomeridianum* Kunth. enthält nach Trimble[1]) 6,9% Saponin sowie ein in Äther lösliches weiteres Glykosid. Die Eingeborenen von Kalifornien verwenden sie seit alters als Seife, z. B. für das Haar, da sie gleichzeitig die Parasiten desselben abtötet.

Paristyphnin.

$C_{38}H_{64}O_{18}$.

Benennung: Der Name stammt von Walz[2]), der die Substanz zuerst dargestellt und analysiert hat. Der Name bedeutet bitter und zusammenziehend schmeckende Substanz aus Paris.

Vorkommen: Paristyphnin findet sich in allen Teilen, namentlich in der Wurzel, aber nur spärlich in den Beeren der Einbeere, *Paris quadrifolia* L. (Liliaceae, Unterfamilie Asparagoideae).

Zusammensetzung: 56,4% C und 7,98% H entsprechen der Formel $C_{38}H_{64}O_{18}$; Mol.-Gewicht 808,5. Die Formel $C_{59}H_{102}O_{28}$ verlangt 26,24% C und 8,17% H; Mol.-Gewicht 1259.

Darstellung: Die zerkleinerte entfettete Pflanze wird erst mit warmer 2proz. Essigsäure und dann mit Alkohol extrahiert. Man konzentriert bis zum Gallertigwerden und bis zur Ausscheidung von Krystallen. Jetzt filtriert man unter Druck die aus Paridin bestehenden Krystalle ab, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak und fällt das Glykosid mit Gerbsäure. Erst nach einigen Tagen hat sich ein fest am Boden haftender Niederschlag gebildet, der das Paristyphnin einschließt. Man wäscht ihn und zersetzt ihn dann mit Bleioxyd. Das frei werdende Glykosid entzieht man mit Alkohol, filtriert, entfernt die Bleispuren mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung und dunstet ein. Etwaige anschließende Krystalle sind noch Paridin und müssen durch Filtrieren entfernt werden. Die Lösung liefert beim Verdampfen das Paristyphnin.

Eigenschaften: Das Paristyphnin ist ein neutrales gelbweißes Pulver von ekelhaftem, bitterem, kratzendem Geschmack, dessen Staub zum Niesen reizt. Es ist leicht löslich in Alkohol, in Wasser und in wässerigen Alkalien. In Äther ist es unlöslich. Das Verhalten zu Bleiessig und zu Barythydrat ist nicht bekannt.

Spaltungsprodukte:[3]) Beim vorsichtigen Erwärmen mit Mineralsäuren zerfällt das Paristyphnin in **Zucker** und **Paridin** nach der Formel

$$C_{38}H_{64}O_{18} + 2\,H_2O = (C_{16}H_{28}O_7)_2 + C_6H_{12}O_6 .$$

Das in reichlichen Mengen in der Pflanze bereits präformierte Paridin $C_{16}H_{28}O_7$ oder $C_{32}H_{56}O_{14}$ bildet weiße seidenglänzende Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser von nicht bitterem, aber kratzendem Geschmack und neutraler Reaktion. In Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol 2proz., in Äther nur spurweise. Die wässerige Lösung schäumt stark. Die Formel $C_{16}H_{28}O_7$ erinnert an die des Blättertelaescins $C_{17}H_{28}O_7$. Beide sind sekundäre Glykoside. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Paridin in **Zucker** und **Paridol** nach der Formel

$$C_{32}H_{56}O_{14} + H_2O = C_{26}H_{46}O_9 + C_6H_{12}O_6 .$$

Das Paridol ist eine weiche, fettartig riechende, leicht schmelzende Masse, welche mit konz. Schwefelsäure sich hochrot färbt.

Wirkung: Die Einbeere ist eine uralte Gift- und Zauberpflanze, wie v. Schroff[4]) und F. Heim[5]) berichten. Nach H. Baillon[6]) fehlt das Paridin in den Beeren. Die Wirkungen

---

[1]) Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 600 [1890].

[2]) Walz, Jahrb. d. prakt. Pharmazie **4**, 3 [1841]; **5**, 284 [1842]; **6**, 10 [1843]; Neues Jahrb. d. Pharmazie **13**, 355 [1860]. — Delffs, Neues Jahrb. d. Pharmazie **9**, 25 [1858].

[3]) Walz, Jahresberichte d. Chemie **1858**, 527; **1860**, 543.

[4]) v. Schroff, Hist. Studien über Paris quadrifolia. Graz 1889, S. 146—147.

[5]) Heim, Recherches méd. sur le genre Paris. Etude botanique chimique, physiologique etc. Thèse. Paris 1892.

[6]) Baillon, Pharmac. Journ. and Trans. **1892**, Nr. 1153, S. 83.

bei innerlicher Darreichung der Pflanze, aber nicht nur der Beeren, sind Nausea, Erbrechen, Tenesmus sowie Störungen von seiten des Herzens und der Pupille. Fische, in Einbeerenauszüge gesetzt, sterben. Ich fand, daß das alkoholische Extrakt der Pflanze auf Fische und auf Blutkörperchen saponinartig wirkt. Daß die Beeren recht schwach wirken, hat v. Schroff senior an Studenten und v. Schroff junior an Hühnern bewiesen. Baillon nimmt an, daß der Magendarmkanal einen großen Teil der eingegebenen Glykoside dieser Pflanze zersetzt. Dies möchte ich auch glauben. Bei intravenöser oder subcutaner Einspritzung tritt dagegen volle Wirkung ein und diese ist eine saponinartige. In den reifenden Früchten scheint die Hauptmenge der Glykoside in Rohrzucker überzugehen; wenigstens konnte N. Kromer[1]) diesen daraus in Krystallen reichlich darstellen.

Anhang: *Paris obovata* Ledeb. und *Paris polyphylla* Sm. scheinen sehr ähnliche Stoffe zu enthalten wie Paris quadrifolia. Nach F. Heim[2]) ist die Gattung Trillium z. T. identisch mit der Gattung Paris. So wird es verständlich, daß Heim auch aus verschiedenen Trilliumarten analoge Glykoside gewinnen konnte. Daneben waren auch Alkaloide nachweisbar. Die uns hier angehenden Arten sind *Trillium pendulum* Willd., *Tr. grandiflorum*, *Tr. erectum* L., sowie in zweiter Linie *Trillium nivale*, *Tr. stylosum* und *Tr. declinatum*. Besonders das Rhizom enthält nach Wayne[3]) und nach Reid[4]) die saponinartige scharfe Substanz, nach letzterem in einer Menge von 4,86%. Wayne hatte die Substanz aus dem offizinellen *Rhizoma Trillii erecti* der nordamerikanischen Pharmakopoe **Trilliin** genannt. Unter diesem Namen ist auch ein trocknes Trilliumextrakt dort in Gebrauch. Reid zeigte, daß das Wesentliche im Trilliumrhizom das Saponin ist. Größere Dosen davon eingenommen, wirken brechenerregend. In den Blättern der auch in diese Pflanzengruppe gehörigen *Medeola virginica* L. konnte Greshoff[5]) Saponin nachweisen; aber auch die anderen Teile der Pflanze scheinen saponinhaltig zu sein. Die Wurzel ist als Brechmittel und als harntreibendes Mittel im Gebrauch.

Parillin.

$C_{26}H_{44}O_{10} + 2\,H_2O$.

Benennung: G. Pallotta[6]) hat zuerst die wirksame Substanz der Sarsaparille abzuscheiden versucht und ihr den Namen Pariglina oder Parillina gegeben. F. A. Flückiger[7]) hat diesen Namen für das erste krystallinische Glykosid aus dieser Droge beizubehalten vorgeschlagen und hat ihm die deutsche Form Parillin gegeben, während andere diese Substanz als Smilacin bezeichneten. Auch v. Schulz[8]) erklärte anfangs die Bezeichnungen Parillin und Smilacin für synonym. Es empfiehlt sich jedoch, die Bezeichnung Smilacin für Parillin zu meiden, da dies zu Verwechslungen mit dem Smilasaponin Anlaß geben würde.

Vorkommen: Unser Glykosid findet sich in der sog. Hondurassassaparille und wohl auch in mehreren anderen Sassaparillen. Botanisch wissen wir ja über diese Drogen nur, daß die offizinelle von mittelamerikanischen Smilaxarten (Liliaceae, Unterfamilie Smilacoideae) stammt und daß auch die aus Jamaica, Veracruz, Guatemala, Caracas usw. kommenden denselben oder einen ähnlich wirksamen Stoff enthalten. Von den botanisch bekannten Arten sind *Smilax officinalis*, *Smilax medica*, *Smilax syphilitica*, *Smilax papyracea*, *Smilax aspera* und *Smilax Japecanga* sicher saponinhaltig.

Darstellung: Nach Flückiger erwärmt man die zerkleinerte Wurzel mehrmals mit Weingeist von 0,835 spez. Gewicht, preßt die Flüssigkeiten ab, befreit sie von der Hauptmenge des Alkohols durch Destillation und setzt zu der rückständigen dunkeln Flüssigkeit so viel Wasser, daß ein hellgelblicher lehmartiger Niederschlag entsteht, der sich im Laufe mehrerer Tage gut absetzt. Dann gießt man klar ab, sammelt den Bodensatz auf dem Filter und wäscht ihn mit 20—30 proz. Alkohol. Nun löst man ihn wieder in abs. Alkohol, entfärbt mit Tierkohle und läßt auskrystallisieren. Die Ausbeute betrug bei Flückiger 0,18 bis 0,19%. Nach Otten[9]), der allerdings sein Parillin nicht von Harz befreite, kann die Aus-

---

[1]) Kromer, Archiv d. Pharmazie **239**, 393 [1901].
[2]) Heim, Recherches méd. sur le genre Paris. Paris 1892.
[3]) Wayne, Mercks Bulletin **5**, 312 [1892].
[4]) Reid, Amer. Journ. of Pharmacy **64**, 69 [1892].
[5]) Greshoff, Mededel. uit's Land plantentuin **29**, 154 [1900].
[6]) Pallotta, Journ. de Pharmacie **10**, 543 [1824].
[7]) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **7**, 1 [1877].
[8]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert, **14**, 30 [1896].
[9]) Otten, Histol. Untersuchungen der Sassaparillen. Diss. Dorpat 1876.

beute bei Honduraswurzel bis 3,43% betragen, bei der aus Jamaica 2,14—3,29%, bei der aus Veracruz 2,06—3,1%, bei der aus Guatemala 2,51%, bei der aus Caracas 1,32—2,22% und bei der aus Para 1,21%. Die wirklichen Parillinmengen liegen viel tiefer. W. v. Schulz[1]), welcher sich nach Flückiger am eingehendsten mit der Darstellung der wirksamen Substanzen der Sassaparillen beschäftigt hat, betont, daß das Waschen des Parillins auf dem Filter so lange fortgesetzt werden muß, bis das in Wasser lösliche Sarsasaponin völlig ausgewaschen ist. v. Schulz hat ferner auch mit Äther gewaschen, um Fett und Harz zu entfernen.

Zusammensetzung: Flückiger stellt drei Analysen seines Schülers Klunge zusammen, aus denen er als Mittel berechnet 60,4% C und 9,0% H. v. Schulz, welcher nicht nur das von ihm selbst dargestellte, sondern auch das von Gehe und das von Merck käuflich bezogene Parillin analysierte, bekam als Durchschnitt von 16 gut übereinstimmenden Analysen 60,43% C und 8,37% H. Er bezieht diese Werte auf die Formel $C_{26}H_{44}O_{10}$, welche 60,46% C und 8,53% H verlangt. Man kann auch die Klungeschen Werte auf diese Formel deuten. v. Schulz fand im Durchschnitt von 10 Bestimmungen 7,09% Krystallwasser, Flückiger 6—12%, Poggiale 8,56%. Der Formel $C_{26}H_{44}O_{10} + 2^1/_2\ H_2O$, die v. Schulz bevorzugt, entsprechen 8,02% Wasser. Die Zahl 7,09% paßt besser zu $C_{26}H_{44}O_{10} + 2\ H_2O$. Flückiger entscheidet sich auf Grund von nur drei abweichenden Analysen, deren Durchschnitt 56,95% C und 8,3% H ist, für die Formel $C_{40}H_{69}O_{18}$, obwohl diese 57,3% C verlangt. Viel besser paßt zu diesen Werten die Formel $C_{61}H_{106}O_{28}$, welche 56,89% C und 8,30% H verlangt und dem Digitonin homolog ist. Flückiger rundet die Formel $C_{40}H_{69}O_{18}$ dann auch noch auf $C_{40}H_{70}O_{18}$ ab, um daraus die von ihm bevorzugte allgemeine Formel $C_nH_{2n-10}O_{18}$ ableiten zu können. Ich kann mich dieser seiner Deduktion nicht anschließen und halte die Formel von v. Schulz für viel gesicherter. Molekulargewichtsbestimmungen hat Flückiger nicht gemacht. v. Schulz fand als Durchschnitt von sechs Bestimmungen unter Benutzung von Eisessig als Lösungsmittel nach der Gefriermethode Werte, welche zwischen 495 und 514 liegen. Die Molekulargröße seiner Formel ist 516; diese Formel ist also richtig, d. h. sie braucht nicht verdoppelt zu werden. Zur Molekulargröße der Flückigerschen Formel (838) passen die gefundenen Molekulargrößenwerte gar nicht.

Eigenschaften: Parillin ist nach v. Schulz ein weißes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop sieht man dünne, im polarisierten Lichte doppeltbrechende Plättchen, Tafeln, Spieße und Nadeln. Nach Abgabe des Krystallwassers beim Trocknen über 100° werden die Krystalle undeutlich. Das trockne Pulver ist geschmacklos und der Staub erzeugt weder Brennen noch Niesen in der Nase, während der Sassaparillenstaub diese Eigenschaften hat. Schon damit ist der Beweis geliefert, daß das Parillin auf keinen Fall der einzig wirksame Körper der Sarsaparille sein kann. Die Lösungen des Parillins reagieren neutral, schäumen nur mäßig, viel weniger als Sassaparillendekokte; ihr Geschmack ist bitter, scharf, nausea-erregend. In kaltem Wasser ist Parillin fast unlöslich; in kochendem dagegen löst es sich sehr leicht zu einer opalisierenden Flüssigkeit, die beim Erkalten das Parillin nicht fallen läßt. Flückiger erklärt dies durch Annahme einer übersättigten Lösung. Beim Dialysieren gegen destilliertes Wasser geht ein Teil des Parillins durch die Membran. Setzt man zu einer übersättigten Parillinlösung etwas Alkohol, so scheidet sich alles Parillin krystallinisch ab. Die Löslichkeit in verdünntem Alkohol ist nämlich eine sehr geringe, und die übersättigte Lösung hört damit auf zu existieren. In starkem Alkohol löst sich Parillin in der Wärme sehr leicht, läßt aber beim Abkühlen einen Teil des Gelösten ausfallen. In absolutem kalten Alkohol beträgt die Löslichkeit nach v. Schulz 1,43%, in einem Gemisch gleicher Teile von Äther und Alkohol 0,49%. In Chloroform quillt es nur. Mit dem Wassergehalt des Alkohols nimmt die Löslichkeit des Parillins ab; schon in 90 proz. beträgt sie nur noch 1,15%. Die Löslichkeit in Methylalkohol beträgt 1,08%, die in Amylalkohol 0,16%. Kurzes Erhitzen mit Fehlingscher Lösung gibt keine Reduktion. Goldchlorid, Silbernitrat und Kaliumpermanganat werden beim Erhitzen von Parillin reduziert. α-Naphtholschwefelsäure färbt das Parillin beim Erwärmen erst dunkelrot, dann violett. Wasserzusatz läßt einen blauvioletten Niederschlag entstehen. Erwärmen mit Thymolschwefelsäure färbt das Parillin rubinrot. Wasserzusatz liefert eine graubraune Fällung. Schwefelsäure allein gibt mit Parillin nach Brasche[2]) nach einigen Stunden eine rote Lösung mit auswählender Absorption im Rot. v. Schulz fand die

---

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **14**, 18 [1896].

[2]) Brasche, Über Verwendbarkeit der Spektroskopie zur Unterscheidung der Farbenreaktionen der Gifte. Diss. Dorpat 1891.

Färbung türkischrot bis kirschrot. Setzt man dem frisch hergestellten Gemisch von Parillin und konz. Schwefelsäure vorsichtig 1—2 Tropfen Wasser zu, so entsteht im violetten Teile des Spektrums ein deutliches Absorptionsband sowie mehr nach links noch ein weniger deutliches. Setzt man Kaliumdichromat zu, so geht die violette Farbe in eine schön smaragdgrüne über. Ein Gemisch gleicher Volumen konz. Schwefelsäure und Alkohol abs. färbt das Parillin beim Erwärmen schön dunkelgrün und gibt noch bei sehr starker Verdünnung mit konz. Schwefelsäure grüne Fluorescenz. Alkoholschwefelsäure mit etwas Eisenchlorid färbt ähnlich Konz. Salzsäure färbt das Parillin beim Erwärmen langsam hellrot. Vanadinschwefelsäure färbt das Parillin zunächst nur graubraun; später wird das Gemisch langsam vom Rande her blaugrün. Konz. Essigsäure löst das Parillin leicht und spaltet es selbst in der Hitze nicht. Neutrales wässeriges Bleiacetat ruft in wässerigen (übersättigten) Parillinlösungen keinen Niederschlag hervor. Setzt man jedoch alkoholische Bleiacetatlösung zu alkoholischen Parillinlösungen, so entsteht ein Niederschlag, der selbst im Überschuß des Fällungsmittels sowie in abs. Alkohol selbst beim Erhitzen unlöslich ist. Bleiessig gibt eine weiße Fällung. Auch Barythydrat gibt mit wässerigen Parillinlösungen einen voluminösen weißen Niederschlag, der in Wasser, Essigsäure und Salpetersäure löslich ist. Zinnchlorid gibt in der Wärme einen weißen Niederschlag. Tannin gibt eine weiße Fällung. Parillin, im Capillarröhrchen erhitzt, sintert zusammen und wird nach v. Schulz bei 174,25° eben durchsichtig und bei 176,14° ganz durchsichtig. Nach Thorpe berechnet sich der Schmelzpunkt auf 177,06°. Das spezifische Drehungsvermögen des in abs. Alkohol gelösten Parillins fand v. Schulz $(\alpha)_D = -42,33°$.

Spaltungsprodukte: Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt Parillin, wie schon Flückiger feststellte, in **Parigenin** und **Zucker**. Die Menge des Parigenins betrug bei den Spaltungen, je nachdem offen auf dem Wasserbade oder im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde, 50,32—68,54% und die der Glykose, titriert und als Dextrose gerechnet, 31,44 bis 48,01% des angewandten Parillins. Stets wurde ferner eine kleine Menge einer **organischen Säure** nebenbei mit gebildet. Bei vorsichtiger Spaltung mit recht dünner Mineralsäure gewann v. Schulz den Eindruck, daß die Spaltung des Parillins in Phasen verläuft und daß sie in der ersten Phase ein Zwischenglykosid, ein Anfangsparigenin und zuletzt ein Endparigenin liefert, wie dies ja auch bei der Spaltung z. B. der Kastanienglykoside der Fall ist. Die von Flückiger aufgestellte Spaltungsformel erkennt v. Schulz mit Recht nicht an. Aus dem nur sehr langsam vergärenden abgespaltenen Zucker konnte v. Schulz ein Phenylglucosazon bzw. ein Gemisch solcher darstellen, in Nadeln krystallisierend und bei 192—195° schmelzend. Das Rotationsvermögen der Zucker fand v. Schulz geringer als das des Traubenzuckers. Das Sapogenin ließ sich in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärben und in schneeweiße Krystalle überführen. Diese sind in abs. Alkohol leicht löslich, ebenso in Äther, Methylalkohol, Eisessig, frisch dargestellt auch in verdünnter Kali- und Natronlauge sowie in Ammoniak. Verdünnte Säuren fällen diese Lösungen in Alkalien wieder aus, da die Löslichkeit in Wasser und in nicht alkalischen Salzlösungen fast Null ist. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich das Anfangsparigenin rotviolett, das Endparigenin aber nur rotbraun. Das **Anfangsparigenin** hat nach v. Schulz 69,79% C und 9,40% H. Das **Endparigenin** von Flückiger und das von v. Schulz sind identisch und entsprechen der Formel des Sapogenols $C_{14}H_{22}O_2$, welche 75,61% C und 9,98% H verlangt. Der Durchschnitt der Analysen von v. Schulz beträgt 75,51% C und 10,40% H. Er selbst berechnet daraus die Formel $C_{14}H_{23}O_2$, wozu 75,27% C und 10,15% H verlangt werden. Falls letztere Formel die richtige ist, ist das Endparigenin isomer oder identisch mit dem Melanthigenin (S. 207).

Derivate: Unter Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht nach v. Schulz[1]) **Pentabenzoylparillin** $C_{26}H_{39}O_{10}(C_7H_5O)_5$, welches 70,66% C und 6,18% H erfordert. Gefunden wurde im Mittel 70,65% C und 7,00% H. Damit ist die Existenz von mindestens fünf alkoholischen Hydroxylgruppen im Parillin erwiesen. Bei der Oxydation des Parillins mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gewicht entstand außer **Oxalsäure** und **Benzoesäure** eine stark bitter schmeckende **gelbe Säure**, welche aber mit Cyankalium die für Pikrinsäure charakteristische Rotfärbung vermissen ließ.

Wirkung: Nach den Versuchen von v. Schulz macht das Parillin in 1proz. Blutkochsalzmischungen noch bei einer Verdünnung von 1 : 100 000 totale Hämolyse. Die Gerinnung undefibrinierten Blutes verlangsamt es beträchtlich. Intravenös an Katzen eingespritzt, ruft es Hämoglobinurie schon bei 10 mg pro Kilogramm Tier hervor, aber erst 120 mg pro Kilogramm Tier wirken tödlich. Subcutan erregt es sterile Eiterung.

[1]) l. c. S. 35.

Sarsasaponin.

$(C_{22}H_{36}O_{10})_{12} + 24\,H_2O$.

Benennung: Diese Substanz ist von v. Schulz[1]) gefunden und analysiert und daher auch benannt worden. Der Name soll bedeuten „saponinartige Substanz aus der Sassaparille".

Vorkommen: In der Hondurassassaparille neben Parillin, höchstwahrscheinlich aber auch in anderen Sassaparillen.

Darstellung: Die bei der S. 219 besprochenen Darstellung des Parillins gewonnene alkoholische Extraktionsflüssigkeit enthält Parillin und Sarsasaponin, da beide in Alkohol löslich sind. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich, wie erwähnt wurde, das Parillin aus und klumpt sich binnen einiger Tage fest am Boden zusammen. Die davon abgegossene Flüssigkeit bildet den Ausgangspunkt der Darstellung des Sarsasaponins, das daraus mittels Bleiessig niedergeschlagen und aus dem Niederschlage durch Zersetzen mit H_2S gewonnen wird. Die Hauptmenge haftet am Schwefelblei und muß diesem durch vielmaliges Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Beim Verdunsten der Auskochungen schießt die Substanz in Krystallen an und wird durch Umkrystallisieren aus konz. Lösung in kochendem Alkohol gereinigt und mit Äther nachgewaschen. Aus dem wässerigen Filtrate des Schwefelbleis wird ein Teil der Substanz in amorpher Form gewonnen.

Eigenschaften: Das Sarsasaponin krystallisiert in dünnen seidenglänzenden Nadeln. Im Gegensatz zum Parillin ist es gut wasserlöslich, brennt auf der Zunge und erregt heftiges Niesen. In wässerigen Sarsasaponinlösungen ist auch das Parillin löslich. In abs. Alkohol ist Sarsasaponin nur bei Kochhitze reichlicher löslich; in der Kälte ist es nur 0,84 proz. darin löslich, in 90 proz. 1,13%, in 80 proz. 1,32%. Die Löslichkeit nimmt also mit dem Wassergehalte des Alkohols zu, während sie beim Parillin damit abnimmt. In Methylalkohol löst sich das Sarsasaponin 1,57 proz., also besser als Parillin, in Amylalkohol aber schlechter. In Chloroform, Äther, Benzin und Petroläther ist das Sarsasaponin unlöslich. Bei 100° wird es wasserfrei. Beim Erhitzen sintert das entwässerte Sarsasaponin zusammen und wird bei 219,2° etwas durchsichtig; vollständige Durchsichtigkeit tritt erst bei 220,2° ein. Nach Thorpe berechnet sich der Schmelzpunkt nach vier Bestimmungen auf 223,45°. Das spezifische Drehungsvermögen der wässerigen Lösung beträgt $(\alpha)_D = -16,25°$. Auf Fehlingsche Lösung wirkt es wie Parillin bei kurzem Erhitzen nicht ein. Überhaupt gleichen seine Reaktionen zumeist denen des Parillins, so daß ich auf das oben Angeführte verweisen kann. Nur insofern ist ein Unterschied, als Ammoniak, Kali- und Natronlauge das Sarsasaponin leicht lösen, das Parillin aber nicht.

Zusammensetzung: Flückiger hat neben dem oben besprochenen Parillin auch ein Glykosid analysiert, für welches er C = 57,28% und H = 8,35% fand. Diese Werte ähneln denen von v. Schulz. Im Durchschnitt von fünf Elementaranalysen erhielt v. Schulz für das wasser- und aschefreie Sarsasaponin 57,07% C und 8,09% H, was er auf die Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$ bezieht, die 57,36% C und 7,88% H erfordert und das Mol.-Gewicht 460 hat. Das nach Raoult bestimmte Molekulargewicht beträgt aber 5500; mithin ist die Formel mit 12 zu multiplizieren ($12 \times 460 = 5520$) und lautet $(C_{22}H_{36}O_{10})_{12}$. Als Krystallwassergehalt fand v. Schulz 7,64%. Die Formel $(C_{22}H_{36}O_{10})_{12} + 24\,H_2O$ verlangt 7,26%.

Spaltungsprodukte: Auch das Sarsasaponin läßt sich durch Erhitzen mit 2 proz. Schwefelsäure, teils im zugeschmolzenen Rohre, teils offen auf dem Wasserbade spalten, und auch hier ist bei mäßiger Einwirkung der Säure die Sarsasapogeninmenge relativ groß, weil es noch kein Endsapogenin ist, sondern ein Zwischenglykosid, das bei energischerer Spaltung durch neue Zuckerabgabe an Gewicht verliert. Im ganzen fand v. Schulz 38,05—54,73% Sarsasapogenin und 37,66—50,12% **Zucker,** gerechnet als Dextrose. Die Elementaranalysen des **Anfangssarsasapogenins** ergaben im Durchschnitt 71,04% C und 9,30% H, was ich auf die Formel $C_{28}H_{44}O_6$ beziehen möchte, die 70,53% C und 9,31% H verlangt. Ein derartig zusammengesetztes Anfangssapogenin liefert z. B. das Entadasaponin (S. 202). Die Analysen des **Endsarsasapogenins,** d. h. des Endproduktes der Spaltung, ergaben im Durchschnitt 75,57% C und 10,52% H, was entweder der Formel $C_{14}H_{22}O_2$ mit 75,61% C und 9,98% H oder der Formel $C_{14}H_{23}O_2$ mit 75,27% C und 10,15% H entspricht. v. Schulz entscheidet sich auch hier für letztere Formel. Das Endprodukt der Spaltung des Parillins und des Sarsasaponins ist also der Formel nach gleich; höchstwahrscheinlich sind beide Endprodukte identisch.

---

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **14**, 30 [1896].

Derivate: Mit Hilfe von Benzoylchlorid und Natronlauge läßt sich nach v. Schulz[1]) ein **Tetrabenzoylsarsasaponin** herstellen, welches im Durchschnitt von drei Analysen 68,65% C und 6,07% H lieferte und der Formel $C_{22}H_{32}O_{10}(C_7H_5O_4)$ oder einem Multiplum derselben entspricht. Diese verlangt 68,49% C und 5,94% H. Während also das Parillin fünf alkoholische Hydroxylgruppen enthält, lassen sich im Sarsasaponin nur vier solche nachweisen. Bei der Oxydation des Sarsasaponins mittels Salpetersäure entstehen nach v. Schulz dieselben Produkte wie bei der des Parillins.

Smilasaponin.

$(C_{20}H_{32}O_{10})_5$.

Benennung: Mit diesem Namen hat W. v. Schulz[2]), nachdem er vorher in der Bezeichnung geschwankt hatte, das dritte Glykosid der Sassaparille bezeichnet. In Preislisten und in der Literatur ist es mehrfach Smilacin genannt worden. F. Otten[3]) hat es als Sarsaparillsaponin bezeichnet. Von den anderen beiden Saponinen der Droge hat es zuerst v. Schulz unterschieden; die von ihm eingeführte Bezeichnung schließt jede Verwechslung aus.

Vorkommen: Otten hat das Smilasaponin aus Hondurassassaparille dargestellt. In welchen anderen Sorten es vorkommt, ist unbekannt. Ebenso ist unbekannt, aus welcher Sorte die Firma E. Merck eine krystallinische und eine amorphe Modifikation für den Handel darstellt.

Darstellung: Der Darstellungsmodus von E. Merck wird geheim gehalten. Otten engte das Dekokt der Honduraswurzel ein, schlug mit Alkohol Schleim, Stärke und Salze nieder und fällte das von neuem eingeengte Filtrat mit gesättigtem Barytwasser. Nach Abscheidung des Baryts aus dem Niederschlag wurde die Barytfällung noch dreimal wiederholt. Schließlich wurde das zum letzten Male barytfrei gemachte Glykosid in 70° Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle entfärbt. v. Schulz hat das Smilasaponin nicht selbst dargestellt, sondern sich an das Handelspräparat von E. Merck gehalten. Somit kann zurzeit auch nicht angegeben werden, wie es am besten von den anderen beiden Glykosiden zu trennen ist.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt der beiden Analysen von Otten ergibt 54,57% C und 8,26% H. Der Durchschnitt von fünf Analysen von v. Schulz für das amorphe Smilasaponin des Handels und von drei Analysen desselben Autors, welche sich auf das krystallinische Smilasaponin des Handels beziehen, ist 55,40% C und 7,44% H. Die Formel $C_{20}H_{32}O_{10}$ erfordert 55,52% C und 7,46% H. Das Molekulargewicht dieser Formel ist 432. Gefunden wurde von v. Schulz nach der Raoultschen Methode 2185; die obige Formel muß also, da $5 \times 432 = 2160$ ist, umgeändert werden in $(C_{20}H_{32}O_{10})_5$. Die Krystallwasserbestimmung des amorphen und des krystallisierten Smilasaponins ergab nach v. Schulz im Durchschnitt 8,78% Wasser. Dies stimmt zu der Formel $(C_{20}H_{32}O_{10})_5 + 12\,H_2O$.

Eigenschaften: Das Smilasaponin verhält sich im großen und ganzen wie das Sarsasaponin und ist wie dieses in Wasser leicht löslich. Der Unterschied beider zeigt sich außer in der Elementaranalyse auch in dem folgenden Derivate.

Derivate: Unter Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht nach v. Schulz ein **Pentabenzoylsmilasaponin,** dessen Formel $C_{20}H_{27}O_{10}(C_7H_5O)_5$ oder ein Multiplum davon ist. Sie fordert 69,33% C und 5,46% H. Gefunden wurde als Durchschnitt zweier Analysen 69,02% C und 6,37% H. Während also das Sarsasaponin nur vier reagierende alkoholische Hydroxylgruppen enthält, finden sich im Smilasaponin deren fünf.

Die **Spaltungsprodukte** des Smilasaponins wurden bisher nicht genauer untersucht.

Wirkung: Die Sarsaparillabkochungen, welche wohl meist alle drei Glykoside enthalten dürften, wirken anregend auf alle Sekretionen. Wir dürfen daraus wohl auf eine Resorption wenigstens eines Teils dieser Glykoside schließen.

Anwendung: Die Sassaparille wird auf Grund obiger Wirkung seit 500 Jahren als Antisyphiliticum verwendet. Das bekannteste Präparat ist das Zittmannsche Dekokt.

---

[1]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **14**, 36 [1896].
[2]) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **14**, 40 [1896].
[3]) Otten, Vergleichende histol. Untersuchungen der Sassaparillen usw. Diss. Dorpat 1876.

Yuccasaponin.

$C_{67}H_{118}O_{28}$.

Benennung: Dies Saponin ist von Helene C. D. S. Abbott[1]) entdeckt und auch von Morris[2]) beschrieben worden. Das zu obiger Analyse dienende war von Arth. Meyer 1886 dargestellt, wurde aber erst von W. v. Schulz[3]) analysiert und von neuem mit obigem Namen belegt, den schon Abbott gewählt hatte.

Vorkommen: In der Knolle von *Yucca filamentosa* L., *Yucca baccata* L., *Yucca angustifolia* Pursh. und *Yucca flaccida* Haw. (Liliaceae, Dracaenoideae). In letzterer wurden 6—8% gefunden.

Darstellung: Der heiße alkoholische Auszug wird filtriert und abgekühlt. Das dabei Ausfallende wird in kochendem abs. Alkohol gelöst und von neuem ausgefällt.

Eigenschaften: Das von v. Schulz untersuchte stammte aus *Yucca filamentosa* und stellte ein schneeweißes aschefreies Pulver dar, welches bei 110° sich bräunte. Es ist in Wasser unlöslich und auch in kaltem abs. Alkohol. In heißem Alkohol löst es sich dagegen.

Zusammensetzung: v. Schulz fand im Durchschnitt von 2 Analysen 58,61% C und 8,31% H. Er bezieht dies auf die Formel $C_{24}H_{40}O_{10}$, welche 59,02% C und 8,20% H erfordert, oder auf $C_{40}H_{68}O_{17}$, welche 58,56 % C und 8,29 % H erfordert. Es könnte aber wohl besser die Formel $C_{67}H_{118}O_{28}$ in Frage kommen, welche 58,54% C und 8,68% H verlangt. In diesem Falle wäre das Yuccasaponin homolog dem Digitonin, Entadasaponin, Chamälirin und der Cereinsäure und von letzterer nur um 1 Methyl verschieden.

Wirkung: Die hämolytische Wirkung des Yuccasaponins auf 1 proz. Rinderblut ist noch bei 75000facher Verdünnung vorhanden; bei Einspritzung ins Blut waren aber am Hunde noch 10 mg pro kg Körpergewicht ohne Wirkung.

Anhang: Von andern *Liliaceae*, Unterfamilie *Dracaenoideae*, welche eine Saponinsubstanz enthalten, nenne ich neben Yucca noch *Dracaena arborea* L. R., bei der das Saponin nach Moeller[4]) seinen Sitz in den Blättern hat.

Aus der Unterfamilie der *Allioideae* sind nach Waage[5]) *Muscari comosum* Mill., *Muscari racemosum* Mill. und *Muscari moschatum* W. als saponinhaltig zu nennen. Curci[6]) hat das Saponin von *Muscari comosum* als Säure erkannt und **Comosumsäure** genannt.

Cereinsäure.

$C_{66}H_{116}O_{28}$.

Benennung: G. Heyl[7]) hat dies Saponin zuerst dargestellt und Cereinsäure benannt.

Vorkommen: Es findet sich in *Cereus gummosus* Engelm. (Cacteae) aus Mexiko.

Darstellung: Die sauer reagierenden Abkochungen des Drogenpulvers werden vereinigt, koliert, etwas eingeengt und mit neutralem Bleiacetat ausgefällt. Der voluminöse Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und auf Tontellern getrocknet. 100 g Droge lieferten Heyl 48 g dieses getrockneten Niederschlages. Das Filtrat des neutralen Bleiniederschlages gab mit Bleiessig noch eine Fällung, deren Gewicht nach dem Trocknen 3,5 g betrug. Diese Fällung muß das Cereussapotoxin, erstere die Cereinsäure, beide als Bleiverbindung, enthalten. Der in Alkohol suspendierte und mit Schwefelwasserstoff zersetzte neutrale Bleiniederschlag lieferte nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleis und Einengen eine wachsartige Masse. Sie wurde mit abs. Alkohol ausgekocht und diese Lösung heiß in wasserfreien Äther filtriert, wobei die Cereinsäure sich schneeweiß in Flockenform abschied. Die getrocknete Droge enthält 24,3% Gesamtsaponine.

Zusammensetzung: Drei Elementaranalysen von Heyl ergaben im Durchschnitt 58,42% C und 8,35% H. Heyl bringt keine Formel in Vorschlag; jedoch stimmen diese Analysen scharf zu der von v. Schulz für das Yuccasaponin in Vorschlag gebrachte Formel

---

1) Abbott, Pharmac. Journ. and Trans. **1886**, 1086; Yucca angustifolia, a chem. study. Philadelphia 1886. — William Trelease, Hegers Zeitschr. f. Nahr.-Unters. **1892**, 394.

2) Morris, Amer. Journ. of Pharmacy **1895**, 520.

3) v. Schulz, Arbeiten d. pharmakol. Inst. zu Dorpat, hrsg. von Kobert **14**, 110 [1896].

4) Moeller, Tropenpflanzer **3**, 268 [1899].

5) Waage, Pharmaz. Centralhalle **1892**, 671.

6) Curci, Annali di Chim. **1888**, 314.

7) Heyl, Archiv d. Pharmazie **239**, 465 [1901].

$C_{40}H_{68}O_{17}$, welche 58,54% C und 8,29% H erfordert. Die der Reihe des Digitonins angehörige entsprechende Formel ist $C_{66}H_{116}O_{28}$. Sie erfordert 58,37% C und 8,62% H. Ich gebe letzterer Formel den Vorzug.

Eigenschaften: Die aus alkoholischer Lösung mittels Äther gefällte Cereinsäure ist, solange sie noch ätherfeucht ist, sehr hygroskopisch, verliert diese Eigenschaft aber nach dem Trocknen. Trocken bildet sie ein weißes amorphes Pulver, welches auf der Zunge erst milde, dann brennend scharf schmeckt und für längere Zeit Kratzen im Halse hinterläßt. In die Nase gebracht erregt sie heftiges Niesen und Brennen. Sie ist stickstoff- und aschefrei. In Wasser löst sie sich leicht; die Lösung reagiert sauer und schäumt. Zusatz von Alkali verstärkt das Schäumen. Unlösliche Pulver werden von konz. Lösungen suspendiert gehalten. In Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amyl- und Isobutylalkohol löst sie sich; Äther und Chloroform fällen sie aus diesen Lösungen. Konz. Schwefelsäure färbt erst braunrot und dann unter Wasseranziehung rosenrot. Thymolschwefelsäure sowie α-Naphtholschwefelsäure färben bei gelindem Erwärmen rubinrot und letztere hinterher blauviolett. Übergießt man ein Körnchen Cereinsäure mit Alkoholschwefelsäure (1 + 1) und erwärmt gelinde, so wird die Mischung rotviolett und bei Zusatz von verdünntem Eisenchlorid intensiv smaragdgrün. Alkalien färben die Cereinsäure gelb. Barythydrat gibt voluminöse Fällung. Chlorcalcium gibt einen weißen Niederschlag, der im Überschuß des Reagens löslich ist. Ammonsulfat fällt voluminös. Silbernitrat wird erst weißlich getrübt und dann beim Erwärmen reduziert. Kaliumpermanganat wird reduziert. Fehlingsche Lösung wird bei kurzem vorsichtigen Erhitzen nicht reduziert. Kochen der Cereinsäure mit verdünnter Mineralsäure hat Spaltung in **Sapogenin** und **Zucker** zur Folge.

Wirkung: Auf 1 proz. Rinderblut wirkt cereinsaures Natrium nach meinen Versuchen[1]) noch bei 1 : 10 000 total hämolysierend, auf Menschen- und Schweineblut doppelt so stark. Bei intravenöser Einspritzung fand ich noch 16 mg pro kg Kaninchen wirkungslos. Erst bei über 100 mg pro kg Tier erfolgte der Tod.

Panaxsaponin.

$C_{24}H_{40}O_{10}$.

Benennung: Fr. Wentrup[2]) hat unter Rosenthaler dieses Saponin zuerst dargestellt und analysiert. Er nennt es Saponin aus Panax repens; ich empfehle den kürzeren Namen Panaxsaponin, der nicht mißverständlich ist, da das zweite aus einer Panaxart abgeschiedene Saponin einen anderen Namen trägt.

Vorkommen: Es findet sich im Rhizom von *Panax repens* Maxim. (Araliaceae) in einer Menge von 20,8%.

Darstellung: Die Droge wird mit 90% Alkohol ausgekocht; es wird heiß filtriert und der Verdampfungsrückstand der Filtrate in möglichst wenig 90 proz. Alkohol heiß gelöst und im Heißwassertrichter in Äther filtriert. Das ausfallende gelbweiße Saponin wird mehrfach mit Äther gewaschen, getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit kalt gesättigtem Barytwasser gefällt und dieser Niederschlag sorgfältig mit viel Barytwasser ausgewaschen. Aus dem zersetzten Barytniederschlag wird das Saponin mit Alkohol extrahiert und mit Äther niedergeschlagen. Das Präparat ist nicht ganz aschefrei.

Zusammensetzung: Der Durchschnitt von vier Elementaranalysen, bei welchen auch der CO_2-Gehalt der 5,9—6,0% betragenden barythaltigen Asche mit in Rechnung gezogen wurde, ergab 58,74% C und 7,96% H. Sie stimmen zu der Formel $C_{24}H_{40}O_{10}$, welche 58,98% C und 8,25% H verlangt. Auch die unten zu besprechenden Derivate passen zu dieser Formel.

Eigenschaften: Das Panaxsaponin ist ein amorphes weißes Pulver. Beim Trocknen hält es 4,6% Wasser zurück, die erst bei 110° entweichen. Da ein Molekül Krystallwasser 3,68% entsprechen würde, müßten wir also obiger Formel mindestens die Gestalt von $C_{24}H_{40}O_{10} + H_2O$ geben, wenn die analysierte Substanz aschefrei gewesen wäre. Da sie dies nicht war und auch nicht krystallisierte, bleibt die Krystallwasserfrage offen. Auch die Frage der Reaktion der Substanz muß offenbleiben, da Wentrup nur die 6% Baryt enthaltende neutral fand. Ich vermute, daß die aschefreie Substanz sauer reagieren wird. Dafür spricht auch,

---

[1]) Kobert, Archiv d. Pharmazie **239**, 472 [1901].

[2]) Wentrup, Beiträge z. Kenntnis d. Saponine. Diss. Straßburg 1908, S. 38. — L. Rosenthaler u. P. Stadler, Berichte d. Deutsch. pharmazeut. Gesellschaft **17**, 450 [1907]. — Inoue, Journ. of Pharmac. Soc. of Japan **1902**, 327.

daß sowohl die Abkochung der Droge als die reine Substanz von Wentrup mit neutralem Bleiacetat einen voluminösen Niederschlag gibt. Die Fällung ist quantitativ, denn im Filtrat gibt Bleiessig keinen weiteren Niederschlag. Ich kenne kein einziges neutral reagierendes Saponin, welches diese Reaktion gäbe. Falls ich recht habe, muß der Name der Substanz in Panaxsaponinsäure umgewandelt werden. Die in jeder Konzentration herstellbare klare Lösung schäumt in Wasser. Auch in Alkohol von nicht über 90% ist die Substanz löslich. Unlöslich ist sie in abs. Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Äther. Die wässerige Lösung gibt, außer mit Bleiacetat, mit Bleiessig und mit Barytwasser, auch noch mit Eisenchlorid, allerdings mit letzterem erst nach dem Erhitzen, einen voluminösen Niederschlag. Millons Reagens wirkt nur schwach trübend. Kaliumpermanganat wird durch Reduktion entfärbt. Fehlingsche Lösung wird bei kurzem Erhitzen nicht reduziert. In konz Schwefelsäure gestreut, umgibt sich jedes Körnchen mit einem purpurroten Hofe, der schließlich auf die ganze Säure übergeht und violett wird. Wie ich fand, gibt auch Mandelins Reagens eine Rotviolettfärbung.

Spaltungsprodukte: Verdünnte Mineralsäuren hydrolysieren das Saponin leicht. Das aus Alkohol umgereinigte **Panaxsapogenin** ist weiß und krystallinisch. In Eisessig und in Alkohol ist es leicht löslich, in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform ist es schwer löslich und in Wasser unlöslich. Bei 110° getrocknet, lieferte es im Durchschnitt von zwei Analysen 65,51% C und 9,06% H, woraus Wentrup die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ ableitet, welche 65,88% C und 9,01% H verlangt und das Molekulargewicht 255 hat. Die Formel $C_7H_{11}O_2$ hat das Molekulargewicht 128. Gefunden wurde unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, gerade eine Mittelzahl zwischen beiden, nämlich 192. Es handelt sich hier also entweder um $C_7H_{11}O_2$ oder um ein Dioxysapogenol $C_{14}H_{22}O_4$. Der bei der Spaltung entstehende Zucker wirkte auf Fehlingsche Lösung reduzierend, war aber nicht gärungsfähig und gab weder Schleimsäure noch Lävulosereaktion, wohl aber gab er mit Orcinsalzsäure die grüne Pentosenreaktion. Es gelang, zwei Osazone daraus darzustellen, welche nach häufigem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 160° und von 180° zeigten. Wentrup erklärt das erstere für **Arabinose;** für das andere kommt **Rhamnose** in Betracht. Hexosen entstehen bei der Spaltung nicht. Die Menge der Pentosen beträgt nur 7,25%, die des Sapogenins 57,72%.

Derivate: Durch Erhitzen des Panaxsaponins mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Glycerinbade bei 105° konnte Wentrup den **Panaxsaponin-Hexaacetylester** gewinnen. Der Durchschnitt von drei Analysen ergab 58,40% C und 6,94% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{24}H_{34}O_{10}(CH_3CO)_6$, welche 58,34% C und 7,02% H erfordert. Die maßanalytische Bestimmung der Acetylgruppen ergab ebenfalls, daß sechs Acetyle vorhanden sind. Das Molekulargewicht obiger Formel ist 740; gefunden wurde nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode, mit Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, 714.

Wirkung: Wie ich fand, wirkt das Panaxsaponin Wentrups auf 1proz. Kaninchen-, Meerschweinchen- und Katzenblut noch bei 20 000facher Verdünnung total hämolytisch. Intravenös erwies es sich als wenig wirksam, da 100 mg von mir bei einem mittelgroßen Kaninchen intravenös ohne Schaden injiziert wurden. Es ist denkbar, daß ein nicht mit Baryt behandeltes Panaxsaponin bei intravenöser Einspritzung viel giftiger wirken würde.

Panaquilon.

$C_{64}H_{112}O_{28}$ oder $C_{32}H_{56}O_{14}$.

Benennung: Der Name Panaquilon ist alt. Er stammt von Garriques[1]), der die Substanz zuerst aus der Droge abschied und analysierte. Er ist zusammengezogen aus dem Namen Panax quinquefolius.

Vorkommen: Das Panaquilon findet sich in der uralten chinesichen Heildroge, dem Ginseng. Er stellt den bewurzelten Wurzelstock von *Panax Ginseng* C. A. Mayer sive *Panax quinquefolius* var. *Ginseng Regel et Maacht* (Arabiaceae) vor.

Darstellung: Außer Garriques haben sich Davydow[2]) und zuletzt Fujitani[3]) sowie Asahina, Yakugakushi und Taguchi[4]) mit der Darstellung des Panaquilons beschäftigt. Nach Fujitani wird der Destillationsrückstand der alkoholischen Auszüge mit starkem Alkohol reichlich versetzt, wodurch der vorhandene Rohrzucker ausgefällt wird, während

---

[1]) Garriques, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 231 [1854].
[2]) Davydow, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **29**, 97 [1890].
[3]) Fujitani, Archives internat. de Pharmacodyn. et de Thér. **14**, 355 [1905].
[4]) Asahina usw., Journ. of Pharmac. Soc. of Japan **1906**, 549.

das Panaquilon und eine lävuloseartige Zuckerart in Lösung geht. Das Filtrat wird mit Tierkohle entfärbt und mit Glaubersalz in Substanz auf dem Wasserbade digeriert, wobei das Panaquilon ausgesalzen wird und als braune klebrige Masse ausfällt. Diese wird in wenig Wasser gelöst und nochmals ausgesalzen. Endlich wird das ausgesalzene Panaquilon in heißem abs. Alkohol gelöst, nochmals mit Tierkohle entfärbt und mit Äther ausgefällt. Das Ausgefällte wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute Fujitanis betrug 0,1—0,75% der lufttrocknen Droge. Die im Handel als minderwertig bezeichneten Faserwurzeln ergeben die reichste Ausbeute.

Zusammensetzung: Fujitani erhielt als Durchschnitt von sieben Analysen 57,78% C und 8,71% H. Dies stimmt zu der Formel $C_{32}H_{56}O_{14}$, welche 57,83% C und 8,43% H verlangt. Das Molekulargewicht dieser Formel ist 664. Gefunden wurde nach der Gefriermethode, mit Wasser als Lösungsmittel, 680. Mit Rücksicht auf die allgemeine Formel $C_nH_{2n-16}O_{28}$ möchte ich annehmen, daß das Molekül unserer Substanz sich leicht spaltet und ursprünglich die Formel $(C_{32}H_{56}O_{14})_2$, d. h. $C_{64}H_{112}O_{28}$, besitzt. Unsere Substanz ist dann homolog mit Digitonin, Entadasaponin, Chamälirin, Mimusopssaponin, Cereinsäure und mit Yuccasaponin. Das im heißen Vakuum über Schwefelsäure bei 100° getrocknete Panaquilon ergab nach Fujitani die Formel $C_{32}H_{55}O_{13,5}$. Daraus, daß diese Trockenprozedur ein halbes Molekül Wasser entzieht, möchte ich ebenfalls folgern, daß die Formel zu verdoppeln ist. Vergleicht man die Analysen des Panaxsaponins mit denen des scharfgetrockneten Panaquilons von Fujitani, so ergibt sich im Kohlenstoffgehalt eine gewisse Ähnlichkeit:

Panaxsaponin	C = 58,74%,	H = 7,96%,
Panaquilon v. Fujitani	C = 58,54%,	H = 8,85%,
Panaquilon v. Garriques	C = 45,77%,	H = 8,10%.

Das Panaquilon von Garriques hingegen lieferte so auffallend viel weniger Kohlenstoff, daß es weder mit der Substanz von Wentrup noch mit der von Fujitani als nahe verwandt bezeichnet werden kann. Garriques berechnet dafür die Formel $C_{20}H_{42}O_{15}$. Fujitani verwirft die Analyse des Panaquilons von Garriques vollständig, da jenes Präparat ein Gemisch von wirklichem Panaquilon und Zucker gewesen sei.

Eigenschaften: Das von Fujitani dargestellte Panaquilon ist ein schneeweißes, amorphes, rein bitter schmeckendes Pulver, welches sich in Wasser und in Alkohol jeder Stärke löst (Unterschied von Panaxsaponin) sowie auch in Eisessig und auffallenderweise in Benzol, aber nicht in Äther, Chloroform und Amylalkohol. Die wässerige Lösung reagiert nach Fujitani neutral, nach seinen beiden Vorgängern aber sauer; sie schäumt und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Auf Fehlingsche Lösung wirkt es nicht reduzierend, wohl aber gibt alkalische Kupferlösung mit wässeriger Panaquilonlösung eine flockige Fällung von Panaquilonkupfer, aus der man mittels Schwefelwasserstoff das Panaquilon unverändert wiedergewinnen kann. Weder neutrales Bleiacetat noch Bleiessig geben auffallenderweise mit Panaquilon einen Niederschlag, wohl aber ammoniakalischer Bleiessig. Über das Verhalten zu Baryt macht Fujitani leider keine Angabe. Gerbsäure wirkt auf Panaquilon fällend. Kali- und Natronlauge färben beim Kochen gelblich. Konz. Schwefelsäure färbt erst orangerot, dann reinrot und zuletzt purpurfarben. Fröhdes Reagens färbt erst braun, dann dunkelviolett. Beim Erhitzen schäumt das Panaquilon bei ca. 172° auf und wird braun.

Spaltungsprodukte: Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich das Panaquilon in eine in Wasser unlösliche krystallinische Substanz, in Kohlensäure und in einen Zucker, der die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht, alkalische Zuckerlösung reduziert und mit Phenylhydrazin ein Osazon bildet, dessen Schmelzpunkt bei 202° liegt. Es wird sich also wohl um **Glucose** handeln. Garriques hat das in Wasser unlösliche **Anfangssapogenin, Panacon** genannt, analysiert. Es hat 60,14% C und 8,89% H, woraus er wohl irrtümlich die Formel $C_{19}H_{30}O_7$ herleitet, während sie $C_{18}H_{30}O_7$ heißen muß, denn $C_{19}H_{30}O_7$ verlangt C = 61,58 und H = 8,16, $C_{18}H_{30}O_7$ verlangt C = 60,39 und H = 8,44. Letztere Formel ist aber identisch mit der des Telaescin, d. h. mit dem vor letzten Spaltungsprodukte des Aphrodaescins und Argyraescins. Dieses läßt sich unter Aufnahme von Wasser nochmals spalten:

$$\underset{\text{Telaescin}}{C_{18}H_{30}O_7} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Aescigenin}}{C_{12}H_{20}O_2}.$$

Damit ist bewiesen, daß das Panakon nur ein Anfangssapogenin ist, zu dem das **Endsapogenin** die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ hat und mit dem des Aphrodaescins und Argyraescins isomer oder gar identisch ist.

Wirkung: Das Panaquilon gehört zu den recht wenig wirksamen Saponinen und steht in dieser Beziehung also dem neutralen Guajakrindensaponin nahe. Bei Einspritzung eines ganzen Grammes Panaquilon ins Blut eines kleinen Hundes von 6350 g traten keine ernsten Vergiftungserscheinungen ein und Blutkörperchen wurden im Reagensglas bei den Versuchen Fujitanis nicht aufgelöst, wohl aber wirkte es auf isolierte Froschmuskeln typisch lähmend. Nach Asuhina, Yakuyakushi und Taguchi dagegen wirkt das von ihnen dargestellte Saponin wohl hämolytisch.

Anwendung: Der Ginseng ist das geschätzteste Heilmittel der Chinesen gegen sehr verschiedene Krankheiten. Die Mengen, welche noch jetzt von dieser Droge alljährlich verbraucht werden, sind sehr groß.

Anhang: In Wurzel und Blättern von *Panax fruticosum* L. hat Boorsma[1]) ein Saponin nachgewiesen. Von anderen Gattungen der Familie der *Araliaceae* ist zunächst die Gattung, nach welcher die Familie benannt ist, zu nennen. Greshoff[2]) fand in Rinde und Wurzel der *Aralia spinosa* L. ein Saponin, das bis dahin als **Araliin** bezeichnet worden war. In der Rinde der *Aralia montana* Br. hat Boorsma[3]) ein Saponin gefunden. Was andere Gattungen derselben Familie betrifft, so wies Boorsma auch in *Heptapleurum ellipticum* Seem. Saponin nach; ebenso auch in der Rinde von *Trevesia sundaica* Miqu. und in den Blättern von *Polyscias nodosa* Seem.

Noch in vielen anderen Familien finden sich Pflanzen mit Saponinen; jedoch ist kein einziges dieser Saponine bisher so weit rein dargestellt und analysiert worden, daß es hier mit Formel angeführt werden könnte.

Unter den tierischen Stoffen ist nur einer, welcher eine gewisse Ähnlichkeit mit den Saponinen des Pflanzenreiches besitzt und daher hier noch kurze Erwähnung erfahren soll, nämlich das von E. St. Faust[4]) gefundene **Ophiotoxin.** Es hat die Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ und ist danach also mit mehreren Saponinen isomer; es läßt sich jedoch nicht hydrolytisch in Zucker und ein Sapogenin zerlegen und gehört daher nicht in den Rahmen unserer Gruppe, sondern muß neben diese gestellt werden. Der Wirkung auf den Warmblüter nach steht das Ophiotoxin ebenfalls unserer Gruppe sehr nahe, während es auf Kaltblüter kurareartig wirkt, was die Saponine nicht tun.

---

[1]) Boorsma, Bulletin de l'instit. bot. de Buitenzorg **14**, 24 [1902].

[2]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands plantentuin **19**, 86 [1900]; Pharmac. Journ. and Trans. **1882**, 642, 305; Amer. Journ. of Pharmacy **1880**, 390, 402.

[3]) Boorsma, Bulletin de l'instit. bot. de Buitenzorg **14**, 24 [1902].

[4]) Faust, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 236 [1907]. — Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 2. Hälfte. Berlin u. Wien. 1910. S. 831.

Die Bitterstoffe.

Von

O. A. Oesterle-Bern.

Als **Bitterstoffe** bezeichnet man stickstofffreie, nicht glykosidische, meist bitter schmeckende Pflanzenstoffe, welche häufig eine ausgesprochene physiologische Wirkung besitzen.

Die Gruppe der Bitterstoffe wird allmählich verschwinden, da mit der fortschreitenden Erforschung der einzelnen Verbindungen diese, ihrem chemischen Charakter entsprechend, in den verschiedenen Gruppen des chemischen Systems untergebracht werden können. Zahlreiche, als Bitterstoff bezeichnete Substanzen sind als Glykoside erkannt worden, andere erweisen sich bei genauerer Untersuchung als stickstoffhaltig und besitzen Alkaloidnatur. Sehr häufig scheint den Bitterstoffen der Charakter von Säureanhydriden oder Lactonen zuzukommen [1]).

Zur Darstellung der Bitterstoffe aus den Pflanzenteilen bedient man sich der verschiedensten Arbeitsweisen. Einzelne Bitterstoffe scheiden sich aus den wässerigen oder alkoholischen Auszügen beim vorsichtigen Eindampfen aus oder sie können aus den wässerigen Auszügen durch Lösungsmittel wie Benzol, Äther, Chloroform usw. ausgeschüttelt werden. Andere Bitterstoffe werden aus den wässerigen Auszügen von Tierkohle aufgenommen und können derselben durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden.

Als Fällungsmittel für gewisse Bitterstoffe finden namentlich Tannin und neutrales oder basisches Bleiacetat Verwendung.

Acorin [2]) $C_{36}H_{60}O_6$ (Thoms) aus dem Rhizom von *Acorus calamus* L. (Araceae).

Goldgelbe, durchsichtige, aromatisch riechende, neutral reagierende Masse. Wird die wässerige Lösung unter Zusatz von wenig Schwefelsäure gekocht, so findet eine Zersetzung statt. Es entwickelt sich ein ätherisches Öl und es bleibt ein harzartiger Körper (Acoretin) von sauren Eigenschaften zurück. Zucker konnte unter den Spaltungsprodukten nicht aufgefunden werden. Nach Geuther ist das Acorin stickstoffhaltig und nicht spaltbar.

Adenostemma-Bitterstoff [3]) aus den Blättern von *Adenostemma ovatum* Miq. (Compositae).

In Wasser und Alkohol lösliche Substanz, die vielleicht Glykosidnatur besitzt.

Agoniada-Bitterstoff (Agoniapikrin) [4]), aus der Rinde von *Plumeria lancifolia β-major* Müll. Arg. (Apocynaceae).

Bräunliche, amorphe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Substanz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid stark gebräunt und durch Tannin und Platinchlorid gefällt. Der Bitterstoff besitzt keine bemerkenswerte Wirkung (vgl. auch Plumierid).

Alstonia-Bitterstoff [5]), aus der Rinde von *Alstonia constricta* (Apocynaceae).

Harzartige, amorphe Masse. Nach Hesse soll der Bitterstoff (Alstonin) Alkaloidcharakter besitzen.

---

[1]) Die Bitterstoffe der Flechten, die meist als Säuren betrachtet werden, sind bei den Flechtenstoffen aufgeführt.

[2]) Faust, Archiv d. Pharmazie **181**, 214 (1867). — Thoms, Archiv d. Pharmazie **224**, 465 [1886]; Annalen d. Chemie **242**, 257 [1887]. — Geuther, Annalen d. Chemie **240**, 92 [1887]; **242**, 260 [1887]. — Flückiger, Pharmakognosie d. Pflanzenreiches. 3. Aufl. Berlin 1891, S. 352.

[3]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 106 [1898].

[4]) Peckolt, Archiv d. Pharmazie **192**, 43 [1870]. — Sohn, Dictionary of the active principles of plants London **1894**, 80.

[5]) Palm, Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie **12**, 166 [1863]. — Hesse, Annalen d. Chemie **205**, 360 [1880]. — J. H. Maiden, Proceed. of the Linnean Soc. of New South Wales, März 1888; Pharmac. Journ. Trans. **1888**, 118.

Amargosin[1]), aus der Wurzelrinde von *Lastela Nicholsonii* (Ochnaceae).

Amorphe, in Wasser nur teilweise, in Alkohol und Äther vollkommen lösliche Masse.

Anamirtin siehe bei **Cocculin.**

Andrographid $C_{15}H_{27}O_4$ [2]) aus den Blättern von *Andrographis paniculata* Nees (Acanthaceae).

Große farb- und geruchlose, vierseitige Tafeln. Löslich in 1003 T. Wasser, 26 T. Alkohol, weniger leicht in Chloroform und in Essigäther, schwierig in Äther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind neutral, beim Kochen mit Salzsäure wird Zucker nicht abgespalten, doch geht das Krystallisationsvermögen verloren. In konz. Schwefelsäure löst sich Andrographid mit orangegelber Farbe, die jedoch bald wieder verschwindet; beim Erwärmen wird die Farbe braunrot und undurchsichtig. Schwefelsäure mit Ceroxyd geben eine purpurrote, später lila werdende Färbung.

Der bittere Geschmack ist noch in Verdünnungen von 1 : 800 000 bemerkbar.

Angosturin $C_9H_{12}O_5$ (?) [3]), aus der Rinde von *Cusparia trifoliata* Engl. (*Galipea officinalis* Hancock) (Rutaceae).

Gelblichbraunes Krystallmehl. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Aus der Lösung in Eisessig fällt Äther den Bitterstoff als weißes Pulver aus. Schmelzp. 58°.

Anodendron-Bitterstoff[4]), aus den Blättern von *Anodendron paniculatum* A. D. C. (Apocynaceae).

Krystallinische, in Chloroform und Alkohol lösliche Masse. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, die langsam in Schmutzviolett übergeht. Nicht giftig.

Aphanamixis-Bitterstoff[5]), aus den Fruchtschalen von *Aphanamixis grandiflora* Bl. (Meliaceae).

Amorph, löslich in Sodalösung. Besitzt toxische Eigenschaften.

Apocynamarin $C_{28}H_{36}O_6$, $2\,H_2O$ [6]), aus dem Rhizom von *Apocynum androsaemifolium* L. (Apocynaceae).

Farblose Prismen, welche unter Zersetzung bei ungefähr 170—175° schmelzen. Werden zu der Lösung in Essigsäureanhydrid einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt, so entsteht eine rote Färbung, welche rasch in Blau und dann in Grün übergeht. Die grüne Lösung zeigt rote Fluorescenz. Apocynamarin reduziert ammoniakalische Silberlösung und alkalische Permanganatlösung. Mit Phenylhydrazin entsteht ein amorphes Hydrazon.

Apocyntein[7]), aus den Trieben von *Apocynum venetum* L. (Apocynaceae).

Braune, zähe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger leicht in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure besitzt sepiabraune Farbe, auf Zusatz von Bromkaliumkrystallen bekommt die Lösung nach einiger Zeit einen Stich ins Violette.

Bei Fröschen und Meerschweinchen ruft es den charakteristischen Herzstillstand der Körper der Digitalingruppe hervor.

Aristolochin[8]), aus den Wurzeln von *Aristolochia cymbifera* Mart. et Zucc. var. *genuina* Masters (Aristolochiaceae).

Krystallinische, zu einem gelben Pulver zerreibliche Masse. Unlöslich in Petroläther, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther, leicht löslich in Ätherweingeist, Alkohol und Wasser. In der neutral reagierenden Lösung erzeugen Tannin, Goldchlorid, Sublimat, Mayers Reagens und Phosphormolybdänsäure Fällungen.

Aus den Samen von *Aristolochia clematitis* und *A. rotunda* stellte Pohl [9]) eine, in feinen gelben Nadeln krystallisierende Substanz dar, die ebenfalls als Aristolochin (Aristolochiasäure) bezeichnet wurde. Das Pohlsche Aristolochin besitzt die Zusammensetzung $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$ und wirkt giftig.

Aus den Wurzeln von *Aristolochia argentina* isolierte Hesse[10]) ebenfalls ein Aristolochin. Er betrachtet die Substanz als ein Alkaloid.

---

[1]) J. A. Putegnat, Pharmaz. Ztg. **1883**, 418.

[2]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **18**, 68 [1896]; Jahresber. d. Pharmazie **32**, 43 [1897]. — Hartwich, Die neuen Arzneidrogen. Berlin 1897, S. 47.

[3]) Beckurts u. Nehring, Archiv d. Pharmazie **229**, 614 [1891].

[4]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 126 [1898].

[5]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **31**, 94, 130 [1899].

[6]) Moore, Trans. Chem. Soc. **1909**, 745.

[7]) v. Oefele, Journ. d. Pharmazie v. Elsaß-Lothringen **18**, 325 [1891].

[8]) Peckolt, Pharmaz. Rundschau (New York) **11**, 183 [1893].

[9]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1892**, 282.

[10]) Hesse, Archiv d. Pharmazie **233**, 684 [1895].

Über den Bitterstoff, welchen nach Maisch[1]) die Zweige von *Aristolochia fragrantissima* (Ruiz et Pavon) enthalten, ist nichts Näheres bekannt.

Arnicin $C_{12}H_{22}O_2$ [2]), aus den Blüten von *Arnica montana* (Compositae).

Mikrokrystallinische Masse, welche beim längeren Stehen an der Luft zerfließt. Schmelzpunkt 40°. Siedep. 83°. Unlöslich in Wasser, Kalkwasser und Alkalien. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton.

Artemisia-Bitterstoff[3]), aus den Blütenkörbchen von *Artemisia Cina* Berg. (Wurmsamen) (Compositae).

Gelbe, harzartige Masse. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. In Alkalien löst sich der Bitterstoff mit purpurroter Farbe. Er wirkt auf alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reduzierend und wird, obwohl stickstofffrei, doch durch einige Alkaloidreagenzien gefällt. Möglicherweise liegt in dem Bitterstoff kein einheitlicher Körper vor; in bezug auf wurmwidrige Eigenschaften ist er anscheinend dem Santonin an die Seite zu stellen.

Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$ [4]), aus den Wurzeln von *Athamanta Oreoselinum* L. (Umbelliferae).

Lange, rechtwinklige Prismen. Schmelzp. 79°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. Es bildet mit Chlorwasserstoff und schwefliger Säure leicht zersetzliche Additionsprodukte. Beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien spaltet sich das Athamantin in Oreoselon und Valeriansäure.

Aulomyrcia-Bitterstoff[5]), aus den Blättern und Samen von *Aulomyrcia ramulosa* Bg. (Myrtaceae).

Gelblichweißes Pulver. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in heißem Wasser, Amylalkohol, Alkohol, Äther und Chloroform. Die wässerige, neutral reagierende Lösung gibt Niederschläge mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat, Jodkalium und Tanninlösung.

Ayapanin aus *Eupatorium Ayapana* Vent. (Compositae)[6]) (vgl. Euparin).

Lange, in Alkohol und Äther lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln. Sublimiert bei 159 bis 160°. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisensalzen keine Reaktion. Konz. Schwefelsäure und Fröhdes Reagens lösen mit sehr schwach gelber Farbe. Durch konz. Salpetersäure, in der sich die Substanz mit hellgelber Farbe löst, wird Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet.

Azadirachtin aus der Rinde von *Melia Azadirachta* L. (Meliaceae), ist nach Piddington[7]) krystallinisch. Nach Brughton[8]) ist der Bitterstoff der Azadirachta-(Margosa-)Rinde ein harzartiger Körper. Cornish[9]) betrachtet den Bitterstoff, den er Margosin nennt, als Alkaloid.

Baphiin $(C_{12}H_{10}O_4)_n$ [10]), aus dem Holze von *Baphia nitida* (Caesalpiniaceae).

Farblose Nadeln oder Blätter. Schmelzp. unter 200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Ansäuern der erhitzten Flüssigkeit entsteht ein Niederschlag von Baphiasäure ($C_{24}H_{22}O_{10}$ oder $C_{24}H_{22}O_9$), eine farblose, in Alkohol und Äther leicht lösliche Substanz. Durch Kochen mit wässeriger Kalilauge entsteht aus dem Baphiin eine unlösliche Substanz, das Baphinitin $(C_4H_4O)_n$. Wird Baphiin unter Luft-

---

[1]) Maisch, Amer. Journ. of Pharmacy **57**, 602 [1885].

[2]) Lebourdais, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 251 [1848]. — Pavesi, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1859**, 584. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **13**, 175 [1860]; **15**, 329 [1861]. — B. Börner, Inaug.-Diss. Erlangen; Jahresber. d. Pharmazie **27**, 69 [1892].

[3]) Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1496 [1893].

[4]) Schnedermann u. Winkler, Annalen d. Chemie **51**, 320 [1844]. — Hlasiwetz u. Weidel, Annalen d. Chemie **174**, 67 [1874]. — E. Schmidt, Jassoy u. Haensel, Archiv d. Pharmazie **236**, 664 [1898].

[5]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 25 [1903].

[6]) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica London, Bombay, Calcutta **2**, 247 [1891].

[7]) Piddington, Jahresber. d. Pharmazie **32**, 145 [1897].

[8]) Brughton, Pharmac. Journ. Trans. **1873**, 992.

[9]) Cornish, Indian Annales of Medical Science Calcutta **4**, 104 [1857]. — Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia, London 1879, S. 154. — Handelsber. v. Gehe & Cie., Dresden Sept. 1896, 3. — Eijkman, Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland **20**, 146 [1887]. — Greshoff, Indische Vergiftrapporten, 's-Gravenhage 1902, S. 19.

[10]) Anderson, Journ. Chem. Soc. **2**, 582 [1876]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1876**, 896.

abschluß mit starker, wässeriger Kalilauge gekocht, so entsteht Baphinitin, ferner Baphiniton ($C_{26}H_{26}O_6$), welches beim Behandeln mit Brom Tribrombaphiniton liefert und eine bei 164° schmelzende, in Alkohol wenig lösliche Substanz.

Beilschmiedia-Bitterstoff[1]), aus der Stammrinde von *Beilschmiedia Roxburghii* Nees. (Lauraceae).

Harzartige, leicht pulverisierbare, in Alkohol und 10proz. Sodalösung lösliche Masse.

Bergenin $C_{16}H_{22}O_{12}$[2]), aus *Saxifraga sibirica* und anderen Saxifragaarten (Saxifragaceae).

Weiße, durchscheinende Tetraeder (aus Alkohol) oder Prismen (aus Wasser), optisch inaktiv. Bei 140° verliert es 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten in eine durchscheinende Masse übergeht. An der Luft nimmt diese wieder Wasser auf und verwandelt sich in Tetraeder. Mit Kali, Kalk, Baryt, Magnesia liefert es lösliche Salze. Löslich in 165 T. 90proz. Alkohol und in 830 T. Wasser (15°). Fällbar durch neutrales und basisches Bleiacetat.

Beringelid[3]), aus der Frucht von *Solanum melongena* L. var. *Beringela amarella* (Solanaceae).

Gelbliche, in Essigäther, Alkohol und Wasser lösliche Masse. Die Lösung reagiert neutral und wird durch Jodkalium-, Goldchlorid-, Sublimat- und Tanninlösung gefällt.

Betulin $C_{36}H_{60}O_3$ (?)[4]), aus der Birkenrinde (Betulaceae).

Farblose, lange Prismen. Schmelzp. 251° (258° korr.). Sublimiert in langen, zarten Nadeln. Unlöslich in Wasser. Löslich in 148,5 T. kaltem und 23,4 T. siedendem Alkohol, in 250,5 T. kaltem und 32,5 siedendem Äther, in 113 T. kaltem und 20 T. siedendem Chloroform, in 417 T. kaltem und 32,2 T. siedendem Benzol.

Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte mit gelber Farbe, aus dieser Lösung scheidet Wasser eine weiße, beim Trocknen bräunlich werdende Masse aus. (Schmelzp. 60—62°.) Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Betulin unter Entwicklung nach Juchten riechender Dämpfe zersetzt. Bei der trocknen Destillation sowie beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd und Phosphorpentasulfid entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Durch Chromsäure wird Betulinsäure, durch rauchende Salpetersäure Betulinamarsäure gebildet.

Betulindiacetat $C_{36}H_{58}(C_2H_3O)_2O_3$.

Farblose Prismen. Schmelzp. 217° (korr. 223°). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in abs. Alkohol.

Betulinsäure $C_{36}H_{54}O_6$.

Weißes, in Alkohol leicht lösliches, in Wasser nur spurenweise lösliches Pulver. Schmelzp. 195° (korr. 200°).

Betulinamarsäure $C_{36}H_{52}O_{16}$.

Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen auf 110° entsteht Betulinamarsäureanhydrid vom Schmelzp. 181° (korr. 185°).

Bixa-Bitterstoff[5]), aus den Blättern von *Bixa orellana* L. (Bixaceae).

Gelbliches Pulver. In Essigäther nur wenig löslich, leicht löslich in Amylalkohol, Alkohol, angesäuertem Wasser und heißem Wasser. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Goldchlorid, Mayers Reagens und Sublimat Niederschläge.

Blepharis-Bitterstoff[6]), aus den Samen von *Blepharis edulis* Pers. (Acanthaceae).

Weiße, krystallinische Substanz. Löslich in Wasser, Amyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. Mit Eisensalzen entsteht eine Violettfärbung. Schwefelsäure löst mit rötlicher Farbe, auf Zusatz von Kaliumbichromat wird ein Geruch nach Salicylaldehyd entwickelt. Vielleicht ist die Substanz als Glykosid zu betrachten.

[1]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 164 [1898].

[2]) Garreau u. Machelart, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **91**, 942 [1880]. — Just, Botan. Jahresber. **1880**, I, 392; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmaz. u. Toxikologie **16/17**, 193 [1881/82].

[3]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 194 [1909].

[4]) Lowitz, Crells Annalen **2**, 312 [1788]. — Hess, Annalen d. Pharmazie **29**, 135 [1838]. — Stähelin u. Hochstetter, Annalen d. Pharmazie **51**, 79 [1844]. — Wileschinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1442, 1810 [1876]. — Hausmann, Annalen d. Chemie **182**, 368 [1876]. — Paternò u. Spica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 153 [1878]. — Franchimont, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 7 [1879].

[5]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 77 [1899].

[6]) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica London, Bombay, Calcutta **3**, 40 [1893].

Bonduc-Bitterstoff $C_{14}H_{15}O_5$ (?) (Bonducin, Guilandinin)[1], aus den Samen von *Guilandia Bonducella* L. (*Caesalpinia Bonducella*, Flem.) und *Caesalpinia Bonduc* (Roxb.) (Leguminosae).

Weißes, in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig lösliches Pulver. Sehr wenig löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht löslich in Petroläther und in Wasser. Löslich in ätherischen und fetten Ölen. Schmelzp. 145°.

Der Bitterstoff färbt sich mit Salzsäure zuerst dunkel und löst sich langsam. Die Lösung wird allmählich rosafarben. Die Lösung in Schwefelsäure ist zuerst dunkelbraun gefärbt; nach einer halben Stunde geht die Farbe in Amarantrot über. Diese Rotfärbung wird deutlicher, wenn der Schwefelsäure eine Spur Eisenchlorid zugesetzt wird. In Gaben von 0,1—0,2 g soll der Bonduc-Bitterstoff bei Wechselfieber erfolgreich wirken[2].

Bowdichia-Bitterstoff[3], aus der Wurzelrinde von *Bowdichia major* Mart. (Papilionaceae).

In Wasser und in Alkohol löslich, durch Gerbsäure fällbar, gibt mit Eisensalzen blutrote Färbung.

Buxhanin[4], aus den Fruchtschalen von *Luffa operculata* (L.) Cogn. (Cucurbitaceae).

Weißgelbliches Pulver. Unlöslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther. Löslich in Essigäther, Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Mit Mayers Reagens, Sublimat, Tanninlösung, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge.

Cailcedrin[5], aus der Rinde von *Khaya Senegalensis* Juss. (*Swietenia Senegalensis* Desv.) (Meliaceae).

Gelbliche, harzartige, in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliche Substanz.

Californin[6], aus der Rinde von *Symplocos racemosa* Roxb. (Styraceae).

Dieser von Winkler beschriebene Bitterstoff besteht nach Hesse aus einem Gemisch der Alkaloide Loturin, Colloturin und Loturidin bzw. ihrer Salze.

Calotropis-Bitterstoff[7], aus der Wurzelrinde von *Calotropis procera* R. Brown (*C. Hamiltonii* Wright) (Asclepiadaceae) (vgl. Mudarin).

Farblose, amorphe, in Wasser unlösliche, in abs. Alkohol leicht lösliche Masse.

Carapin[8], aus der Rinde von *Carapa guianensis* (Meliaceae).

Harzartige, in Alkohol, Äther und Chloroform lösliche, in Wasser schwer lösliche Masse.

Carmedicin[9], aus einem, unter dem Namen *Carmedik* im Kapland als Stomachicum verwendeten Kraut, dessen botanischer Ursprung nicht festgestellt ist.

Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus wässeriger Lösung durch Bleiessig oder Tannin fällbar.

Carobin[10], neben krystallisierender Carobasäure, Steokarobasäure und einem amorphen Bitterstoff in den Blättern und der Rinde von *Jacaranda procera* Spreng. (*Bignonia Caroba*, Vellos) (Bignoniaceae).

Verfilzte, seidenartige Nadeln, unlöslich in Äther, löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol. Aus den Lösungen wird es durch Brechweinstein und Ammoniumcarbonat ausgefällt. Tannin und Metallchloride oder Jodide erzeugen keinen Niederschlag. Mit Essigsäure bildet Carobin eine in feinen Nadeln krystallisierende Verbindung.

[1]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **14**, 115 [1886]. — C. Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, Berlin 1897, S. 76. — Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 66 [1898]. — Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **52**, 60 [1902].

[2]) Jsnard, Nouveaux remèdes **1886**, 365. — E. Merck, Ber. üb. d. Jahr **1899**, 161.

[3]) Peckolt, Zeitschr. d. allgem. österr. Apothek.-Vereins **14**, 289 [1876].

[4]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 180 [1904].

[5]) E. Caventou, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **16**, 355 [1849]; **33**, 123 [1858]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **22**, 105 [1887].

[6]) Winkler, Repertorium f. d. Pharmazie **82**, 32 [1843]. — O. Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1542 [1878].

[7]) Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia London 1879, 426.

[8]) E. Caventou, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1861**, 769.

[9]) Methew Hay, Edinb. med. Journ. **1883**, 1079; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **18/19**, 195 [1883/84].

[10]) Peckolt, Amer. Journ. of Pharmacy [4] **12**, 134 [1882]. — Hesse, Annalen d. Chemie **202**, 150 [1880]; New commercial Plants and Drugs v. Th. Christy, London 1881, Nr. 4, S. 37.

Caryodaphne-Bitterstoff[1]), aus der Stammrinde von *Caryodaphne densiflora* Bl. (Lauraceae).

Braunes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver.

Cascara Sagrada-Bitterstoff[2]), aus der Rinde von *Rhamnus Purshiana* D. C. (Rhamnaceae).

Sauer reagierendes Harz, das beim Verseifen zwei Körper liefert, deren chemische Beschaffenheit nicht sicher bekannt ist.

Cascarillin[3]) $C_{12}H_{18}O_4$ (Mylius), $C_{16}H_{24}O_5$ (Naylor & Littlefield), aus der Rinde von *Croton Eluteria* (Euphorbiaceae).

Mikroskopische Prismen vom Schmelzp. 205°. Schwer löslich in Wasser, Chloroform und kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. In Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe, aus der Lösung fällt Wasser grüne Flocken. Mit Brom entsteht ein harzartiges Reaktionsprodukt, durch rauchende Salpetersäure wird ein nicht gut charakterisierbares Nitroprodukt gebildet.

Cayapon-Bitterstoff[4]), aus den Samen von *Cayaponia cabocla* Mart. (Cucurbitaceae).

Weißgelbliches Pulver, das mit Schwefelsäure eine rotbraune Lösung, mit Natronlauge eine tief orangegelbe Färbung gibt. Löslich in Äther, Alkohol und Wasser. Mit Jodjodkalium, Sublimat und Tanninlösung entstehen Niederschläge.

Das krystallisierbare, bittere Cayaponin[5]) besitzt vielleicht Glykosidcharakter.

Cedrin (Cedron)[6]), aus den Samen von *Simaba Cedron* Planch. (Simarubaceae).

Seidenartige Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in kaltem Alkohol. Nach Charsai[7]) krystallisiert Cedrin in Rhomboedern, welche in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Vom Valdivin, einem Glykosid, mit welchem Cedrin von einigen Autoren als identisch gehalten wird, unterscheidet es sich durch geringere Giftigkeit und seine fieberwidrigen Eigenschaften[8]).

Celastrus-Bitterstoff[9]), aus den Samen von *Celastrus paniculata* Willd. (Celastrineae).

Harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse.

Cerberin (Cerberid) $C_{27}H_{40}O_8$ (Plugge), aus den Samen von *Cerbera Odollam* Hamilt. (Apocynaceae).

Farblose Krystalle. Schmelzp. 191—192° (Plugge)[10]), (195° Greshoff). Leicht löslich in Alkohol (1 : 30), Chloroform und Amylalkohol, schwer löslich in Äther (1:263), Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast gar nicht löslich in Petroläther. Sehr schwer löslich in Wasser (1 : 5555). Cerberin ist linksdrehend. Mit konz. Schwefelsäure färbt es sich orangerot, die Farbe verblaßt allmählich und geht in Violett über. In Fröhdes Reagens löst es sich mit brauner Farbe, die allmählich in schmutziges Grün übergeht.

Nach Greshoff[11]) ist Cerberin kein Glykosid, nach Plugge und de Vrij[12]) ist es als Glykosid zu betrachten, das beim Erhitzen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung neben sehr wenig Glykose amorphes, citronengelbes Cerberetin ($C_{19}H_{26}O_4$) vom Schmelzp. 85,5° liefert.

Cerberin ist mit Tanghinin isomer. Herzgift.

1) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 161 [1898].

2) Dohme, Amer. Drugg. and Pharm. Record. Extranummer 1891, Sept. 5; Jahresber. d. Pharmazie **33**, 184 [1898].

3) Duval, in Gerhardt, Traité de Chimie **4**, 279. — Tuson, Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 195. — C. u. E. Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1051 [1873]. — Naylor u. Littlefield, Pharmac. Journ. Trans. [4] **3**, 95 [1896].

4) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 317 [1904].

5) Revist. Pharm. de Rio de Janeiro **1886**, Okt. No. 3; Archiv d. Pharmazie **225**, 274 [1887].

6) Lewy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **32**, 510; Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1851**, 564. — Stieren, Pharmaceutical Journ. and Transact. **1885**, 638.

7) Charsai, Jahresber. d. Pharmazie **27**, 89 [1892].

8) Dujardin, Beaumetz u. Restrepo, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **3**, 450 [1881].

9) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica, London, Bombay, Calcutta **1**, 345 [1890].

10) P. C. Plugge, Archiv d. Pharmazie **231**, 10 [1893].

11) Greshoff, Mededeeling uit's Lands Plantantuin **7**, 70 [1890]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3545 [1890]; Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 215 [1899].

12) J. E. de Vrij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **3**, 167; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1884**, 1409.

Cestrumid[1]), aus der Rinde und den Blättern von *Cestrum laevigatum* Schlecht. (Solanaceae).

Hellgelbes, in Äther, Essigäther, Methylalkohol, Alkohol und Wasser lösliches Pulver. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Goldchlorid, Kaliumquecksilberchlorid, Jodjodkalium, Sublimat, Pikrinsäure und Tanninlösung Niederschläge.

Chekenbitter[2]), aus den Blättern von *Myrtus Cheken.* (Myrtaceae).

Amorphes, gelbbraunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, wässerigen Alkalien und Alkalicarbonaten, unlöslich in Wasser und in Petroläther.

Chimaphilin[3]), aus *Chimaphila umbellata* Nutt. (Pirolaceae).

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 113—114°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol, Benzin, Aceton und Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Rotfärbung, welche auf Zusatz von Salpetersäure in Gelb übergeht (Peacock).

Mit diesem Chimaphilin scheint das von Fairbank dargestellte übereinzustimmen. Beshore beschreibt das aus Chimaphila umbellata dargestellte Chimaphilin als eine weiße krystallinische Substanz, welche bei 236° schmilzt.

Chiratin[4]) $C_{26}H_{48}O_{15}$, aus *Ophelia Chirata* Griseb. (*Gentiana Chirayita* Roxb.) (Gentianaceae).

Amorphe, hellgelbe Masse. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt Chiratin in Chiratogenin ($C_{13}H_{24}O_3$) und Opheliasäure ($C_{13}H_{20}O_{10}$).

Chisocheton-Bitterstoff[5]), aus der Rinde von *Chisocheton divergens* Bl. (Meliaceae).

Hellgelbe, firnisartige, pulverisierbare Masse. Unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Chrysophyllum-Bitterstoff[6]), aus den Blättern von *Chrysophyllum imperiale* Bth. et Hock. (Sapotaceae).

Gelbliches, in Alkohol und Wasser lösliches Pulver. Liefert mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat und Tanninlösung Niederschläge.

Cicutoxin[7]), aus Cicuta virosa (Umbelliferae).

Zähflüssige, harzartige, in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Masse. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine prachtvolle Violettfärbung. Eine konz. Lösung von Cicutoxin in Phenol zeigt auf Zusatz von konz. Schwefelsäure im Uhrglas eine schöne, grüne Farbe, der sich nach außen Blau und Violett anschließen. Lösungen, welche mit Schwefelsäure versetzt sind, zeigen bei der spektroskopischen Beobachtung Streifen. Die Giftwirkung des Cicutoxins ist derjenigen des Pikrotoxins ähnlich.

Citriosmin[8]), aus den Blättern von *Citriosma cujabana* Mart. und *C. apiosyce* Mart. (Monimiaceae).

Gelbliche Masse. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Die Lösung reagiert neutral. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat, Mayers Reagens und Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge. Tanninlösung ruft keine Fällung hervor.

Cocculin $C_{19}H_{26}O_{10}$ [9]), aus den Früchten von *Menispermum Cocculus* (Menispermaceae).

Feine, weiße Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Konz. Schwefelsäure färbt das Cocculin nur schwach gelb. Die Langleysche Salpeterreaktion, durch welche Pikrotoxin (s. d.) gekennzeichnet ist, tritt mit Cocculin nicht ein.

---

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 305 [1909].

[2]) Weiss, Archiv d. Pharmazie **226**, 681 [1888].

[3]) Josiah C. Peacock, Amer. Journ. of Pharmacy **64**, 295 [1892]. — Fairbank, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1860**, 547. — Beshore, Amer. Journ. of Pharmacy **59**, 125 [1887].

[4]) H. Höhn, Archiv d. Pharmazie **139**, 213 [1869].

[5]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **31**, 93, 130 [1899].

[6]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 45 [1904].

[7]) van Ankum, Journ. f. prakt. Chemie **105**, 151 [1868]. — Böhm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1876**, 279. — Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1894**, 261; Jahresber. d. Pharmazie **29**, 211 [1894]. — Takayama, Mitteil. d. Med. Gesellschaft zu Tokio **17**, Heft 6, S. 2 [1903]. — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 1090.

[8]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **6**, 96 [1896].

[9]) Löwenhardt, Annalen d. Chemie **222**, 353 [1884]. — Barth u. Kretschy, Monatshefte f. Chemie **1**, 98 [1880]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1880**, 1003.

In Beziehung zum Cocculin steht vielleicht das ebenfalls geschmacklose, nicht giftige Anamirtin ($C_{19}H_{24}O_{10}$), welches von Barth und Kretschy aus den Kokkelskörnern in geringer Menge isoliert wurde.

Colubrina-Bitterstoff[1]), aus der Rinde von *Colubrina reclinata* Rich. (Mabee bark, Palo mabi) (Rhamnaceae).

Dunkelgelbe, harzartige Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Besitzt vielleicht Glykosidcharakter[2]).

Columbin[3]) $C_{28}H_{30}O_9$ (Ulrich) aus den Wurzeln von *Jatrorrhiza palmata*, *Cocculus Leaeba* und *Tinospora Bakis* Miers[4]) (Menispermaceae).

Weiße, rhombische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 182°. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Toluol, Xylol, Anilin, Amylalkohol, Benzin; schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, ziemlich löslich in der Siedehitze in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, am leichtesten löslich in siedendem Äther.

Erhitzt man Columbin zum Schmelzen, so findet lebhafte Gasentwicklung statt. Löst man die Schmelze in Alkohol, so erhält man daraus wohlausgebildete Krystalle, die gänzlich verschieden von Columbin sind und bei 237° unter Schaumigwerden schmelzen (Feist).

Bei längerer Einwirkung von Alkalien geht Columbin über in Columbosäure $C_{28}H_{32}O_{10}$, welche wetzsteinartige, abgerundete, häufig zu Rosetten gruppierte Krystalle bildet. Sie ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Die Lösungen schmecken intensiv bitter, Schmelzp. 220°.

In Chloroformlösung addiert Columbin 4 Mol. Brom, ohne ein faßbares Bromderivat zu bilden (Frey). Durch sechsstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht:

Diacetylcolumbin $C_{32}H_{34}O_{11}$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 218°.

Columbo-Bitterstoff[5]), aus den Wurzeln von *Jatrorrhiza palmata* (Menispermaceae), zum Unterschied zum Columbin als Bitterstoff II bezeichnet. Er bildet derbe, bei 246° schmelzende Prismen, die in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

Connarin[6]), aus den Blättern von *Connarus cymosus* Planch. und *C. Uleanus* Gilg (Connaraceae).

Farblose Krystallkörner. Unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Schwerlöslich in Äther, leicht löslich in Essigäther, Methylalkohol und Alkohol. Mit Goldchlorid, Jodjodwismut, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge.

Copalchin[7]), aus der Rinde von *Croton Pseudochina* Schlecht. (Euphorbiaceae).

Gelbliche, harzartige, spröde, hygroskopische Masse. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, teilweise löslich in Äther, wenig löslich in Wasser. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

Cornin[8]), aus der Wurzelrinde von *Cornus florida* (Cornaceae).

Weiße, seidenartige Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol löslich sind. Die Lösung wird durch Bleiacetat und Silbernitrat gefällt.

[1]) Planchon u. Martin, Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **30**, 408 [1879].

[2]) Elborne u. Wilson, Pharmac. Journ. Trans. **1885**, 831. — Soubeiran, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **16**, 97 [1887]; New commercial Plants and Drugs by Th. Christy, London **1885**, No. 8, 41; **1886**, No. 9, 33; Archiv d. Pharmazie **225**, 885 [1887].

[3]) Wittstock, Poggendorffs Annalen **19**, 298 [1830]. — G. Rose, Poggendorffs Annalen **19**, 441 [1830]. — Liebig, Poggendorffs Annalen **21**, 30 [1831]. — C. Bödecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 37 [1849]. — Lebourdais, Pharmaz. Centralbl. **19**, 763 [1848]. — Dusquesnel, Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie. u. Toxikol. **21**, 64 [1886]. — Paternò u. Oglialoro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 685 [1879]. — Hilger, Zeitschr. d. allgem. österr. Apotheker-Ver. **34**, 8 [1896]. — Ulrich, Annalen d. Chemie **351**, 363 [1907]. — Frey, Annalen d. Chemie **351**, 372 [1907]. — Feist, Archiv d. Pharmazie **245**, 628 [1907].

[4]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Ann. de l'Inst. colonial de Marseille **1895**, 63, 73. — Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 22.

[5]) K. Feist, Archiv d. Pharmazie **245**, 597, 628 [1907].

[6]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **16**, 448, 450 [1906].

[7]) F. Mauch, Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie **18**, 168 [1869].

[8]) Geiger, Annalen d. Pharmazie **14**, 206 [1835]. — A. G. Frey, Amer. Journ. of Pharmacy [4] **51**, 390. — Just, Botan. Jahresber. **1879**, I, 363. — Gibson, Amer. Journ. of Pharmacy **52**, 433. — Just, Botan. Jahresber. **1880**, I, 408.

Crataegin[1]), aus der Rinde von *Crataegus Oxyacantha* (Rosaceae).

Grauweiße Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Crepin (Barkhausin)[2]), aus *Crepis foetida* (Compositae).

Feine Krystalle, löslich in Äther, durch Bleiacetat nicht fällbar.

Croton-Bitterstoff[3]), aus *Croton dioicus* (Yerba del Zorillo) (Euphorbiaceae).

Farblose oder schwach gelbliche, amorphe, klebrige Masse. Wenig löslich in Wasser. Löslich in angesäuertem Wasser, verdünntem Alkohol und abs. Alkohol, Äther, Benzin und Chloroform. Vielleicht besitzt die Substanz Glykosidnatur.

Cryptostegia-Bitterstoff[4]), aus den Blättern von *Cryptostegia grandiflora* R. Br. (Asclepiadaceae).

In Chloroform und Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche Substanz. Mit Schwefelsäure entsteht eine braunrote Färbung, die in Violett übergeht.

Außer diesem Bitterstoff enthalten die Blätter noch einen zweiten, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Bitterstoff.

Cymbalarin[5]), aus dem Kraute von *Linaria Cymbalaria* Mill. (Scrophulariaceae).

Gelblich weißes, bitter schmeckendes Pulver. Dieser, jedenfalls unreine Stoff, soll nach Walz von einem scharfen Harze (Cymbalacrin) und einem riechenden Prinzip (Cymbalarosmin) begleitet sein.

Dejanira-Bitterstoff[6]), aus den Blättern von *Dejanira erubescens* Cham. et Schl. (Gentianaceae).

Gelblichweißes Pulver, welches sich in konz. Schwefelsäure mit gelbrötlicher Farbe löst. Kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser, die Lösung trübt sich beim Erkalten. Reaktion neutral. Leicht löslich in angesäuertem Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Äther und Chloroform. Mit Schlagdenhauffenschem Reagens entsteht ein weißer Niederschlag, aber keine Blaufärbung, mit Mayers Reagens, Sublimat und Tanninlösung entstehen Fällungen.

Derrid $C_{33}H_{30}O_{10}$ (?)[7]), aus der Wurzelrinde von *Derris* (*Pongamia*) *elliptica* Benth. (Leguminosae). Auch enthalten in *Mundulea suberosa* Benth., *Ormocarpum* und *Lonchocarpus*[8]).

Lichtgelbe, amorphe, harzartige Masse. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wenig löslich in Petroläther und Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie erzeugt auf der Zunge eine unvollständige, aber stundenlang dauernde Betäubung. In konz. Schwefelsäure löst sich Derrid mit braunvioletter Farbe, durch Zusatz von Wasser wird es wieder ausgefällt.

Bei 61° fängt es an zu schmelzen und zersetzt sich bei 160° (Greshoff) (Schmelzpunkt nach Sillevolt ca. 73°). Beim Verschmelzen mit Kali wird Salicylsäure und Protocatechusäure gebildet. Durch Jodwasserstoffsäure sind 3 Methoxylgruppen nachweisbar.

Derrid besitzt eine außerordentlich starke Giftwirkung auf Fische. In einer Lösung in 5 Millionen Teilen Wasser verenden starke Fische fast momentan (Versuchstier: Cyprinus flavipinnis, Körpergewicht 40 g)[9]).

Drimin $C_{13}H_{14}O_4$ [10]), aus der Rinde von *Drimys granatensis* L. (Magnoliaceae).

Schwach bräunlich gefärbtes, mikrokrystallinisches, bei ca. 256° schmelzendes Pulver. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Natronlauge, Ammoniak und Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, färbt sich nicht mit Eisenchlorid, gibt aber mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag.

---

[1]) Leroy, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **22**, 462 [1843].
[2]) Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **13**, 176 [1860].
[3]) Datos para la Materia mexicana. Mexico 1900. Tercera parte. p. 126.
[4]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 137 [1898].
[5]) Walz, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **27**, 129 [1853].
[6]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 223 [1899].
[7]) van Sillevolt, Inaug.-Diss. Marburg 1899; Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmac. Chem. en Toxicol. **11**, 246 [1899]; Jahresber. d. Pharmazie **34**, 438 [1899]. — Pool, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmac., Chem. en Toxicol. **10**, 18 [1898].
[8]) Greshoff, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 214 [1899].
[9]) Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3538 [1890]. — Über einen in Chloroform löslichen, für Fische giftig wirkenden Bestandteil (wahrscheinlich Derrid) aus der Stammrinde von *Derris uliginosa* Benth. s. Power, Chem. Centralbl. **1903**, I, 655, 779.
[10]) Hesse, Annalen d. Chemie **286**, 371 [1895].

Drimys-Bitterstoff[1]), aus den Blättern von *Drimys Winteri* Forst. var. *granatensis* Eichl. (Magnoliaceae).

Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, unlöslich in Petroläther, Benzol und Äther. Mit Schwefelsäure färbt sich die Substanz zuerst purpurrot und löst sich dann mit roter Farbe. Die wässerige Lösung reagiert neutral und gibt mit Goldchlorid, Palladiumchlorid, Jodjodkalium, Mayers Reagens, Tanninlösung und Bleiessig Fällungen.

Elaeocarpid[2]), aus den Samen, Blättern und der Rinde von *Elaeocarpus grandiflorus* Sm. (Elaeocarpaceae).

Krystallinisches, in Wasser und Natriumcarbonatlösung schwer lösliches Pulver. Löslich in verdünnter Natronlauge, Essigäther, Chloroform, Aceton und Amylalkohol. Herzgift.

Elaterin[3]) $C_{20}H_{28}O_5$ (Zwenger), $C_{28}H_{38}O_7$ (A. Berg), $C_{22}H_{30}O_6$ (Thoms), $C_{24}H_{34}O_6$ (v. Hemmelmayr), aus dem Elaterium, dem eingetrockneten Safte von *Ecballium Elaterium* A. Rich. (Curcurbitaceae).

Farblose Tafeln oder dicke, meist zu Krusten vereinigte Prismen. Schmelzp. 222—223° (Pollak), 225° (v. Hemmelmayr), 232° (Thoms) $[\alpha]_D = -41,89°$ (in 5,38 proz. Chloroformlösung bei 25° und 10 cm Rohrlänge) (Thoms). Es soll nach Berg aus einem amorphen Glykoside, das van Rijn als Elaterinid bezeichnet, durch Einwirkung eines Fermentes, der Elaterase, entstehen.

Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe, bei Zusatz von Phenol entsteht hierbei eine carminrote Färbung (Lindo). Fröhdes Reagens wird durch Elaterin zunächst grün, dann braun, Vanadinschwefelsäure wird blau gefärbt (Johannson). Elaterin reduziert ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung und färbt fuchsin-schweflige Säure rot (Thoms).

Durch Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natronlauge wird Elaterin zerlegt in Essigsäure und Elateridin ($C_{26}H_{38}O_7$), ein amorphes, in Petroläther fast unlösliches, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Ätzkalien lösliches Pulver. Durch weitere Einwirkung von Kalilauge entsteht Elaterinsäure (Berg).

Durch Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure soll Elaterin ebenfalls in Essigsäure und einen phenolartigen Körper (Elateridin, v. Hemmelmayr) zerlegt werden können (Pollak).

Berg bezeichnet das Spaltungsprodukt als Anhydroelateridin und erteilt ihm die Formel $C_{26}H_{36}O_6$. Nach Braemer läßt sich Elaterin mit Säuren nicht spalten.

Durch Einwirkung von Brom auf Elaterin entstehen Gemische von bromierten Produkten (Berg).

Nach Thoms liegt dem Elaterin wahrscheinlich ein Naphthalinkern zugrunde, dem zwei Lactongruppen und eine Aldehydgruppe angelagert sind.

Diacetylelaterin $C_{32}H_{42}O_9$ (Berg), weißes, amorphes Pulver. Unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Nach v. Hemmelmayr bildet Diacetylelaterin gelbliche Flocken. Schmelzp. 124°.

Elaterindiphenylhydrazon. Gelbe Masse, sintert bei 158°, bei 170° tritt Gasentwicklung ein. In Alkohol sehr leicht, mit roter Farbe löslich (v. Hemmelmayr).

---

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **6**, 163 [1896].

[2]) Boorsma, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmac., Chem. en Toxicol. **10**, 361 [1898]; **11**, 378 [1899]; Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **31**, 116 [1899].

[3]) Paris, Repertorium f. d. Pharmazie **13**, 271 [1822]. — Morries, Repertorium f. d. Pharmazie **39**, 134 [1831]. — Marquart, Repertorium f. d. Pharmazie **46**, 8 [1833]. — Golding Bird, Repertorium f. d. Pharmazie **73**, 222 [1841]. — Zwenger, Annalen d. Pharmazie **43**, 359 [1842]. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **11**, 21, 178 [1859]. — Köhler, Neues Repertorium f. Pharmazie **18**, 577 [1869]. — Lindo, Zeitschr. f. analyt. Chemie **17**, 500 [1878]. — Johannson, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 156 [1885]; Inaug.-Diss. Dorpat 1884. — Braemer, Jahresber. d. Pharmazie **28**, 88 [1894]. — van Rijn, Die Glykoside, Berlin 1900, S. 462. — Berg, Bull. de la Soc. chim. [3] **17**, 85; [3] **35**, 435; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 566 [1909]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 483; **1906**, II, 610; **1909**, I, 1239. — Thoms, Pharmaz. Ztg. **51**, 837 [1906]; Chem.-Ztg. **1906**, 923. — Pollak, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3380 [1906]. — von Hemmelmayr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3652 [1906]; Monatshefte f. Chemie **27**, 1167 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 47, 966. Nach Power u. Moore besteht das Elaterin aus einem Gemisch physiologisch verschieden wirksamer Substanzen, die auch in den physikalischen, namentlich optischen Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen. (Pharmac. Journ. [IV] **29**, 501 [1909]; Transact. of the Chem. Soc. **95**, 1985 [1909].)

Espelin[1]), aus den Wurzeln von *Perianthopodus Espelina* Manso (Cucurbitaceae).

Gelblichweißes Pulver, das sich in Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser löst. Mit Tanninlösung, Sublimat, Jodjodkalium entstehen Fällungen.

Eupatorium-Bitterstoff[2]), aus den Wurzeln von *Eupatorium perfoliatum* (Compositae).

Hellrote, amorphe Masse. Leicht löslich in Chloroform. Als Eupatorin bezeichnet Shamel[3]) ein Alkaloid, das er aus dem zur Blütezeit gesammelten Kraute derselben Pflanze darstellte. Der von Latin[4]) Eupatorin genannte Bitterstoff der Blätter besitzt nach Franz[5]) Glykosidcharakter.

Euparin $C_{24}H_{22}O_6$ [6]), aus *Eupatorium purpureum* L. (Compositae) (vgl. Ayapanin).

Prismatische Krystalle. Schmelzp. 118°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grasgrün. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Euparin entsteht Pikrinsäure, durch schmelzendes Kali wird Phloroglucin gebildet.

In den Blättern von *Eupatorium veronicaefolium* ist ein als **Eupatopexin** bezeichneter Bitterstoff aufgefunden worden[7]).

Fagraeid[8]), aus den Samen von *Fagraea imperialis* Miq. (Loganiaceae), wird durch Fällen des wässerigen Auszuges mit basischem Bleiacetat, Ausziehen des mit Schwefelwasserstoff zersetzten Niederschlages mit Alkohol und Behandeln der alkoholischen Lösung mit Äther erhalten. Es reagiert schwach sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Essigäther und Aceton und wird weder von Tannin noch von anderen Alkaloidreagenzien gefällt.

Feuillin[9]), aus den Samen von *Feuillea trilobata* L. (Cucurbitaceae).

Gelblichweißes, nicht hygroskopisches Pulver. Unlöslich in Petroläther, Chloroform und Äther. Löslich in Essigäther, Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser.

Fibraurea-Bitterstoff[10]), aus dem Samen von *Fibraurea chloroleuca* Miers. (Menispermaceae).

Gelbe, amorphe, in Wasser unlösliche Masse.

Geumbitter[11]), aus den Wurzeln von *Geum urbanum* L. (Rosaceae).

Amorphe, gelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

Goughia-Bitterstoff[12]), aus *Goughia neilgherrensis* Wight (Euphorbiaceae).

In Chloroform und Äther lösliche, durch Tannin und Bleiacetat fällbare Substanz.

Granatin[13]), aus den Schalen der unreifen Früchte von *Punica granatum* (Punicaceae).

Sternförmig gruppierte, in verdünnten Säuren lösliche Nadeln.

Guacin[14]), aus den Blättern von *Mikania Guaco* H. B. (Compositae).

Hellbraune, amorphe Substanz. Schmelzp. 100°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Harz-Bitterstoffe wurden aufgefunden im Burseraceen-[15]) und Umbelliferen-Opoponax[16]), im Sandarak[17]), Olibanum[18]), Mastix[19]), Gurjunbalsam[20]), in der

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 327 [1904].

[2]) H. F. Kaercher, Amer. Journ. of Pharmacy **64**, 510 [1892]; Jahresber. d. Pharmazie **27**, 72 [1892].

[3]) C. H. Shamel, Amer. Journ. of Pharmacy **64**, 511 [1892].

[4]) Latin, Amer. Journ. of Pharmacy **52**, 392 [1880].

[5]) Franz, Amer. Journ. of Pharmacy **60**, 77 [1888].

[6]) Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 73 [1890]. — Manger, Amer. Journ. of Pharmacy **66**, 120 [1894]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1894**, 1836.

[7]) Maisch, Vegetable Drugs used in Mexico. Amer. Journ. of Pharmacy **63**, 4 [1891].

[8]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **18**, 18 [1896]; Jahresber. d. Pharmazie **32**, 138 [1897].

[9]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 331 [1904].

[10]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **52**, 44 [1902].

[11]) A. Buchner sen., Repertorium f. d. Pharmazie **85**, 184 [1844].

[12]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 172 [1898].

[13]) Landerer, Repertorium f. d. Pharmazie **68**, 363 [1839].

[14]) Fauré, Journ. de Pharmacie **22**, 291 [1836]. — M. Pettenkofer, Repertorium f. d. Pharmazie **86**, 289 [1844]. — Hartwich, Die neuen Arzneidrogen. Berlin 1897. S. 212.

[15]) Tschirch u. Baur, Archiv d. Pharmazie **233**, 239 [1895].

[16]) Tschirch u. Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 268 [1899].

[17]) Tschirch u. Balzer, Archiv d. Pharmazie **234**, 310 [1896]; Tschirch u. Wolff, Archiv d. Pharmazie **244**, 709 [1906].

[18]) Tschirch u. Halbey, Archiv d. Pharmazie **236**, 497 [1898].

[19]) Tschirch u. Reutter, Archiv d. Pharmazie **242**, 109 [1904].

[20]) Tschirch u. Weil, Archiv d. Pharmazie **241**, 382 [1903].

Myrrhe[1]), im Zanzibar-[2]) und Kauri-Busch-Kopal[3]), im Tacamahaca-[4]), Colphonia-[5]), Caricari-[6]) und Manila-Elemi[7]), im Kolophonium[8]) und im russischen Pech[9]), ferner in den Harzen von Picea vulgaris[10]), Pinus palustris[11]), P. halepensis[12]) und Dammara orientalis[13]), sowie im Lärchenterpentin[14]), Straßburger- und Bordeaux[15])-Terpentin[16]) und im Canadabalsam[17]). Der Bitterstoff konnte meist nicht in reiner Form isoliert werden. Seine Gegenwart wurde erkannt durch den Geschmack der Lösung. In den meisten Fällen wurden in der Lösung durch Bleiessig und durch Tanninlösung Fällungen hervorgerufen. Die Beobachtung, daß eine krystallisierbare, farb- und geschmacklose, aus Sandarak isolierte Harzsäure unter gewissen Bedingungen in einen amorphen, gelben Bitterstoff übergeht, weist darauf hin, daß zwischen Harzsäuren und Bitterstoffen Beziehungen (Lactonbildung?) bestehen könnten[18]).

Heynea-Bitterstoff[19]), aus den Samen von *Heynea sumatrana* Miq. (Meliaceae).

Amorph, nicht hygroskopisch. Unlöslich in Sodalösung, löslich, namentlich beim Erwärmen, in Natronlauge. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Amylalkohol, weniger leicht in Äther und in Benzol. Giftig. Der Bitterstoff der Rinde bildet eine amorphe, fast farblose, pulverisierbare Masse, welche sich in Sodalösung löst.

Hivurahein[20]), aus der Rinde (Cortex Monesiae) von *Pradosia lactescens* (Vell.) Radlk. (*Lucuma glycyphloea* Mart.) (Sapotaceae).

Feine, seidenglänzende Nadeln. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Außer dieser bitterschmeckenden, krystallisierenden Substanz enthält die Rinde noch einen amorphen Bitterstoff.

Homoioceltis-Bitterstoff[21]), aus den Blättern und der Rinde von *Homoioceltis aspera* Bl. (*Aphananthe* Planch) (Urticaceae).

Harzartige Masse. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. Löslich in Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe, die allmählich in Grün übergeht. Der bittere Geschmack ist noch in Verdünnungen von 1 : 6000 bemerkbar. Der Bitterstoff besitzt toxische Wirkungen und stimmt in vielen Eigenschaften mit Streblid überein.

Hopfen-Bitterstoffe[22]), aus den weiblichen Fruchtständen von *Humulus lupulus* L. (Moraceae).

[1]) Tschirch u. Bergmann, Archiv d. Pharmazie **243**, 653 [1905].
[2]) Tschirch u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 559 [1896].
[3]) Tschirch u. Niederstadt, Archiv d. Pharmazie **239**, 151 [1901].
[4]) Tschirch u. Saal, Archiv d. Pharmazie **242**, 362, 400 [1904].
[5]) Tschirch u. Saal, Archiv d. Pharmazie **242**, 351 [1904].
[6]) Tschirch u. Reutter, Archiv d. Pharmazie **242**, 119 [1904].
[7]) Tschirch u. Cremer, Archiv d. Pharmazie **240**, 310 [1902].
[8]) Tschirch u. Studer, Archiv d. Pharmazie **241**, 500 [1903].
[9]) Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **240**, 586 [1902].
[10]) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 275 [1902]. — Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 620 [1900].
[11]) Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **240**, 575 [1902].
[12]) Tschirch u. Schulze, Archiv d. Pharmazie **245**, 163 [1907].
[13]) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 206 [1902].
[14]) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 396 [1900].
[15]) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 415 [1900].
[16]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 633 [1900].
[17]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 491 [1900].
[18]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl. Leipzig 1906, S. 1082.
[19]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **31**, 100, 104 [1899].
[20]) Peckolt, Pharmaz. Rundschau (New York) **6**, 32 [1888].
[21]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 176 [1898].
[22]) Lermer, Dinglers polytechn. Journ. **169**, 54 [1863]. — M. Issleib, Archiv d. Pharmazie **216**, 345 [1880]. — Hayduck, Wochenschr. f. Brauerei **1888**, 973. — Bungener, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1884**, 93; Bulletin de la Soc. chim. **45**, 487 [1886]. — Lintner u. Bungener, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1891**, 357; Chem.-Ztg. **1891**, 270. — Seyffert u. von Antropoff, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1896**, 1. — Vlaanderen, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1857**, 448. — Greshoff, Inaug.-Diss. 1887; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **6**, 358 [1887]; Dinglers polytechn. Journ. **266**, 316; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1887**, 2301. — Barth, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1900**, 509; Chem.-Ztg. **1900**, 349. — Siller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **18**, 241 [1909]; Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2156 [1909].

Humulon $C_{20}H_{32}O_5$ (α-Hopfenbittersäure)[1]. Bernsteingelbe, krystallinische Masse, die aus Petroläther in Rhomboederchen krystallisiert. Schmelzp. 56°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. Das Bleisalz besteht aus goldgelben, verfilzten Nädelchen. Durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Humulon entsteht, in einer Ausbeute von 30%, Humulinsäure, bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge neben harzartigen Produkten Valeriansäure[2].

Humulinsäure $C_{15}H_{24}O_4$ bildet farblose, tafelförmige, verfilzte, lange Krystalle, welche bei 92,5° schmelzen. Die alkoholische Lösung besitzt intensiv bittern Geschmack. Von vorhandenen Atomgruppen sind nachgewiesen worden eine Carboxylgruppe, eine Carbonylgruppe, eine Hydroxylgruppe und eine doppelte Kohlenstoffbindung. Das Hydrazon schmilzt bei 158°.

Lupulinsäure $C_{25}H_{36}O_4$ (β-Hopfenbittersäure)[3]. Krystallisiert aus 90 proz. Methylalkohol in glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 92°. Die Krystalle sind sehr spröde und verharzen an der Luft allmählich unter Entwicklung eines Fettsäuregeruches. Die Verharzung geht rasch vor sich, wenn den Krystallen Lösungsmittel anhaftet. Lupulinsäure ist in Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Petroläther vom Siedep. 30—40° und in 90 proz. Methylalkohol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung hat einen reinen intensiv bitteren Geschmack. Lupulinsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung, gibt aber weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin krystallisierende Derivate. Überhaupt tritt bei den meisten chemischen Eingriffen Verharzung ein. Eine alkalische Lösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt und gelinde erwärmt, zeigt eine deutliche Abscheidung von Jodoform. Brom wird lebhaft aufgenommen unter Bildung eines amorphen Bromkörpers. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Valeriansäure.

In Hopfen von großer bittermachender Kraft überwiegt die α-Bittersäure[4]. Sie ruft bei Fröschen und Warmblütern (nach intravenöser Injektion) einen Vergiftungszustand hervor, in dessen Bilde Respirationsstörungen und langsames Absterben der Rumpf- und Herzmuskulatur dominieren. Die Wirkung ähnelt der von Dreser[5] beschriebenen Wirkung der β-Säure, doch greift die α-Säure das Zentralnervensystem weniger stark, die Muskeln energischer an als die β-Säure. Vom Magen aus ist die α-Hopfenbittersäure, selbst in sehr großen Dosen, unwirksam[6].

Zur quantitativen Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen ist die Titration vorgeschlagen worden[7].

Hortia-Bitterstoff[8], aus der Rinde von *Hortia arborea* Engl. (Rutaceae).

Gelblichweißes Pulver. Löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Wasser. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat und Tannin Niederschläge.

Hurin[9], aus dem Milchsafte von *Hura crepitans* L. (Euphorbiaceae).

Krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Masse, welche scharfen und brennenden Geschmack besitzt.

Hyänanchin[10], aus den Früchten von *Hyänanche globosa* Lamb. (*Toxicodendron capense* Thbg. (Euphorbiaceae).

Spindelförmige Kryställchen; ist in seiner Giftwirkung dem Strychnin ähnlich.

Hymenodictyon-Bitterstoff[11], aus der Rinde von *Hymenodictyon excelsum* (Roxb.) Wall. (Rubiaceae).

---

[1] Bamberger u. Landsiedl, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1902**, 461; Chem. Centralbl. **1902**, II, 745.

[2] Lintner u. Schnell, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1904**, 666; Chem.-Ztg. **1904**, 308.

[3] Barth u. Lintner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2022 [1898].

[4] Remy, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1279.

[5] Dreser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **23**, 129 [1897].

[6] Farkas, Archiv f. d. ges. Physiol. **92**, 61; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1067. — Über den Einfluß des Hopfens auf Mikroorganismen s. Richardson, Chem. Centralbl. **1898**, I, 994.

[7] Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **1898**, 407; Chem. Centralbl. **1898**, II, 684.

[8] Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 353 [1899].

[9] Boussingault u. Rivero, Repertorium f. d. Pharmazie **23**, 189 [1826].

[10] Henkel, Archiv d. Pharmazie [2] **94**, 16 [1858]; Chem. Centralbl. **1858**, 459; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1858**, 532. — E. Merck, Bericht über d. Jahr **1895**, 132. — A. von Engelhardt, Arbeiten d. pharmakol. Inst. Dorpat **8**, 1 [1892]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1892**, 2444.

[11] Naylor, Pharmac. Journ. Trans. **1883**, 311; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2771 [1883].

Farblose, mikroskopische, glimmerartige Blättchen. Löslich in heißem Alkohol und verdünnten Säuren. Unlöslich in Äther und in Chloroform.

Jasmipikrin[1]), aus den Zweigen von *Jasminum nudiflorum* (Oleaceae).

Braune, amorphe, hygroskopische Substanz, welche in Wasser und in Alkohol löslich ist.

Ein amorpher Bitterstoff wurde auch in den Blättern von *Jasminum Glabriusculum* Bl. gefunden[2]).

Jatropha-Bitterstoff[3]), aus den Samen von *Jatropha multifida* L. (Euphorbiaceae).

Amorphe, in Wasser und Äther lösliche, in Alkohol unlösliche Masse.

Juniperin[4]), aus den Früchten von *Juniperus communis* L. (Cupressineae).

Amorphe Masse. Löslich in 66 T. Wasser, Alkohol und Äther.

Ilicin[5]), aus den Blättern von *Ilex aquifolium* L. (Aquifoliaceae).

Nicht näher untersuchter Bitterstoff, der je nach der Darstellung als braune, amorphe Masse, farbloser Sirup oder in nadelförmigen Krystallen erhalten wurde.

Ivain $C_{24}H_{42}O_3$ (?)[6]), aus dem Kraut von *Achillea moschata* L. (Compositae).

Terpentinartige, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Masse.

Nach Bruns liefert der Bitterstoff der Achillea moschata beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure. Mit Phenylhydrazin entsteht eine bei 199° schmelzende Verbindung.

Kôsam-Bitterstoff, aus den Samen von *Brucea sumatrana* Roxb. (Simarubaceae).

Grünliches Pulver, welches unter 100° schmilzt. Leicht löslich in abs. Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und in kaltem Wasser. Durch Tannin wird der Bitterstoff gefällt, mit Eisenchlorid gibt er eine tief braunschwarze Färbung. Er ist mit gelber Farbe in Alkalien löslich und wird durch Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden.

Neben diesem als α-Bitterstoff bezeichneten Körper wurde ein zweiter (β-Bitterstoff) in Form eines braunen Extraktes isoliert. Die Angabe von Heckel und Schlagdenhauffen[7]), daß die Kosam-Samen Quassin enthalten, wurde von Power und Lees[8]) nicht bestätigt.

Das von P. A. A. F. Eijken[9]) aus den Früchten von *Brucea sumatrana* dargestellte, krystallisierte Brucamarin (Schmelzp. u. Z. 215°) ist stickstoffhaltig.

Kosin[10]), aus den weiblichen Blüten von *Hagenia abyssinica* Willd. (Rosaceae).

Durch Kristallisation aus absolutem Alkohol läßt sich das Kosin des Handels (Schmelzpunkt 142°) in α- und in β-Kosin zerlegen. Beide Verbindungen besitzen dieselbe Zusammensetzung und sind unwirksam[11]).

α-Kosin $C_{21}H_{24}(OCH_3)_2O_5$.

Lange, citronengelbe Nadeln. Schmelzp. 160°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und in Alkalien. In konz. Schwefelsäure löst sich Kosin schon in der Kälte mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Gleichzeitig tritt Buttersäuregeruch auf. Gießt man die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein ziegelrotes Pulver ab, das Filtrat enthält Methylphloroglucinmonomethyläther. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen einer alkalischen Kosinlösung mit Zinkstaub.

[1]) Vintilesco, Archiv d. Pharmazie **245**, 197 [1907].

[2]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **13**, 60 [1894]; Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxicol. **1895**, 42.

[3]) Peckolt, Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **22**, 80 [1887].

[4]) Fr. Steer, Sitzungsber. d. Wiener Akad., math.-naturw. Kl. **21**, 383; Chem. Centralbl. **1**, 949 [1856]. — Buchner, Neues Repertorium f. Pharmazie **6**, 147 [1857].

[5]) Moldenhauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 352 [1857]. — Lebourdais, Annales de Chim. et de Phys. [3] **24**, 62 [1848]. — Benemann, Archiv d. Pharmazie [2] **93**, 4 [1858].

[6]) von Planta-Reichenau, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 150 [1870]. — W. Bruns, Sitzungsber. d. Phys.-Med. Soc. Erlangen **1890**, 22; Apoth.-Ztg. **1891**, 254.

[7]) Heckel u. Schlagdenhauffen, Jahresber. d. Pharmazie **1901**, 130.

[8]) Power u. Lees, Pharmac. Journ. Trans. **1903**, 183.

[9]) Eijken, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxikol. **24**, 276 [1891]; Jahresber. d. Pharmazie **26**, 174 [1891].

[10]) Wittstein, Repertorium f. d. Pharmazie **21**, 24 [1840]. — Pavesi, Journ. de Pharmacie d'Anvers **1858**, 472. — Bedall, Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. **8**, 481 [1859]; **11**, 207 [1862]. — Flückiger u. Buri, Archiv d. Pharmazie **205**, 193 [1874]. — Leichsenring, Archiv d. Pharmazie **232**, 50 [1894]. — Daccomo u. Malagnini, Bulletino chim.-farmaceutic. **1897**. — Kondakow u. Schatz, Archiv d. Pharmazie **237**, 481, 493 [1899].

[11]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 672 [1901].

Tribenzoyl-α-Kosin.

Weiße, kleine, oktaedrische Prismen, welche bei ca. 160° zusammensintern und bei 174—175° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Alkalicarbonaten und Ammoniak. Eisenchlorid verändert die alkoholische Lösung nicht.

β-Kosin.

Intensiv gelbgefärbte Prismen. Schmelzp. 120°. In Alkohol leichter löslich als α-Kosin.

Aus den Kosoblüten wurden ferner noch isoliert:

Protokosin $C_{29}H_{38}O_9$ [1]).

Weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 176°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und heißem Alkohol. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich Protokosin rot, beim Erwärmen tritt ein Geruch nach Buttersäure auf. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung hervor. — Durch Jodwasserstoffsäure sind zwei Methoxylgruppen nachweisbar. Nach Lobeck bildet Protokosin eine Anhydroverbindung $C_{58}H_{74}O_{17}$, farblose, kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp. 182°.

Protokosin ist unwirksam.

Kosotoxin[2]) $C_{26}H_{34}O_{10}$ (Leichsenring), $C_{25}H_{32}O_9$ (Kondakow und Schatz), $C_{52}H_{68}O_{20}$ (Lobeck).

Gelblichweißes, amorphes Pulver. Schmelzp. 62° (Lobeck), 80° (Leichsenring). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst beim Erwärmen mit blutroter Farbe, gleichzeitig tritt ein Geruch von Buttersäure auf. Wird die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so scheiden sich rotbraune Flocken aus; das Filtrat enthält Trimethylphloroglucin und Methylphloroglucinmethyläther.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wird Methoxyl abgespalten, beim Kochen der alkalischen Lösung mit Zinkstaub entsteht Trimethylphloroglucin (Lobeck).

Nach Kondakow und Schatz soll Kosotoxin bei der Behandlung mit 5proz. Bariumhydratlösung in Kosin vom Schmelzp. 147° und in Fettsäuren zerlegt werden.

Kosotoxin bewirkt[3]) nach Tierversuchen, Lähmung der peripheren Enden der Muskelnerven und der Muskelsubstanz, sowie Herzlähmung. An Menschen werden lokale Reizwirkungen des Magendarmkanales, wie Speichelfluß, Übelkeit, Brechdurchfall und Tenesmus wahrgenommen, ferner schwere Kollapszustände und Sehstörungen.

Kosidin $C_{31}H_{46}O_{11}$ [4]).

Kleine, viereckige, fast farblose Täfelchen. Schmelzp. 178°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und Alkalien. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief dunkelbraunrot. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von wenig Salzsäure. Die alkalische Lösung reduziert Kupfersulfatlösung und ammoniakalische Silberlösung. Durch Jodwasserstoffsäure sind zwei Methoxylgruppen nachweisbar.

Kosidin besitzt auf Frösche eine schwache, derjenigen des Kosotoxins ähnliche Wirkung.

Lactucin[5]), aus dem Lactucarium, dem eingetrockneten Milchsaft von *Lactuca virosa* L., *L. sativa* L. und anderen (Compositae).

Perlmutterglänzende Schuppen oder rhombische Tafeln. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther und Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Färbung, die später in Braun übergeht.

---

[1]) Leichsenring, Archiv d. Pharmazie **232**, 58 [1894]. — Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 682 [1901]. — Reeb, Journ. d. Pharmazie v. Elsaß-Lothringen **33**, 288 [1906].

[2]) Leichsenring, Archiv d. Pharmazie **232**, 60 [1894]. — Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 684 [1901]. — Kondakow u. Schatz, Archiv d. Pharmazie **237**, 504 [1899].

[3]) Handmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 138 [1895]. — Vgl. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart 1906, S. 575.

[4]) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 683 [1901].

[5]) Pagenstecher, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie u. Mineralogie **22**, 460 [1843]. — Aubergier, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie u. Mineralogie **24**, 522 [1845]. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **15**, 118 [1861]. — Kromayer, Neues Jahrb. f. Pharmazie **15**, 110 [1861]; Archiv d. Pharmazie [2] **105**, 3 [1861]. — Ludwig u. Kromayer, Archiv d. Pharmazie [2] **111**, 1 [1862]. — Kromayer, Die Bitterstoffe, Erlangen 1861, S. 78. — Anselmi, Pharmazeut. Post **17**, 269 [1884].

Als Lactucopikrin bezeichnet Kromayer eine das Lactucin begleitende bitter schmeckende, amorphe Substanz. Das im Lactucarium außerdem enthaltene Lactucon[1]) ist geschmacklos.

Laennecia-Bitterstoff[2]), aus *Laennecia parvifolia* D. C. (Compositae).

Gelbe, amorphe Substanz.

Lansium-Bitterstoffe[3]), aus den Samen von *Lansium domesticum* Jack. (Meliaceae).

Bitterstoff A: Gelbe, amorphe, in kalter Sodalösung mit schwach roter Farbe lösliche Masse. Wenig löslich in Benzol.

Bitterstoff B: In Sodalösung unlöslich. Färbt sich mit Natronlauge rot und löst sich allmählich mit hellroter, später in Gelb übergehender Farbe. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Chloroform, Amylalkohol und Benzol, weniger leicht in Äther.

Beide Bitterstoffe besitzen Giftwirkung.

Laserpitin ($C_{15}H_{22}O_4$ (?)[4]), aus der Wurzel von *Laserpitium latifolium* (Umbelliferae).

Große, farblose, stark glänzende Krystalle. Schmelzp. 118°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus der Lösung in Eisessig krystallisiert Laserpitin mit 1 Mol. Essigsäure in feinen farblosen, seidenglänzenden Nadeln oder in großen säulenförmigen Krystallen aus. Nach kurzem Liegen an der Luft verlieren die Krystalle unter Abgabe von Essigsäure ihre Durchsichtigkeit. Mit Brom entsteht ein in weißen, feinen, rosettenartig gruppierten Nadeln krystallisierendes Bromderivat (Schmelzp. gegen 90°), das möglicherweise aus einem Gemenge von $C_{15}H_{20}Br_2O_4$ und $C_{15}H_{19}Br_3O_4$ besteht.

Durch konz. Schwefelsäure wird aus dem Laserpitin Methylcrotonsäure, durch Salzsäure in alkoholischer Lösung Angelicasäure abgespalten. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es in eine braune, amorphe Masse, das Laserol und in Angelicasäure

$$2\,C_{15}H_{22}O_4 + H_2O = \underset{\text{Laserol}}{C_{20}H_{30}O_5} + \underset{\text{Angelicasäure}}{2\,C_5H_8O_2}.$$

Acetyllaserpitin $C_{15}H_{21}O_4(C_2H_3O)$.

Kurze, dicke, farblose, durchsichtige Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Eisessig, Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Schmelzp. 113°.

Nitrolaserpitin $C_{15}H_{20}O_4(NO_2)_2 + H_2O$.

Weiße, amorphe Masse. Schmelzp. 100—115°.

Leonotis-Bitterstoff[5]), aus den Blättern und Blüten von *Leonotis nepetaefolia* R. Br. (Labiatae).

Gelbliches, in Petroläther, Benzol, Ammoniak und kaltem Wasser unlösliches Pulver. Löslich in heißem Wasser, Chloroform, Äther, Alkohol, Methylalkohol und Weingeist. Mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Jodjodkalium, Sublimat, Phosphormolybdänsäure und Tanninlösung entstehen Niederschläge.

Leonurus-Bitterstoff[6]), aus *Leonurus cardiaca* L. (Labiateae).

Amorphe, in Äther, Alkohol und Chloroform lösliche, in Wasser, Benzol und Petroläther unlösliche Masse.

Leptandra-Bitterstoff[7]), aus *Leptandra virginica* Nutall. (Scrophulariaceae).

Hellcitronengelbe Krystalle. Unlöslich in Petroleumbenzin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger leicht in kaltem Wasser. Durch Mayers Reagens oder durch Tannin entsteht keine Fällung.

Das aus der Wurzel von *L. virginica* von Schröder dargestellte Leptandrin ist ein Glykosid.

---

[1]) Sperling, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **42**, 249 [1904]. — Pomeranz u. Sperling, Monatshefte f. Chemie **25**, 785 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1138.

[2]) Maisch, Amer. Journ. of Pharmacy **63**, 5 [1891].

[3]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **31**, 96, 130 [1899].

[4]) Feldmann, Annalen d. Chemie **135**, 236; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1865**, 613. — O. Krüger, Diss. Erlangen 1877; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie. u. Toxikol. **13**, 139 [1878]. — Külz, Archiv d. Pharmazie **221**, 161 [1883].

[5]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 386 [1904].

[6]) Naylor, Pharmac. Journ. Trans. **1894**, 181.

[7]) G. Steinmann, Amer. Journ. of Pharmacy **59**, 229 [1887]. — W. v. Schröder, Tagebl. d. 58. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Straßburg 1885; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie. u. Toxikol. **20**, 158 [1885].

Leukodrin $C_{18}H_{20}O_9$ (Hesse)[1]), $C_{15}H_{16}O_8$ (Merck)[1]), aus den Blättern von *Leucodendron concinnum*, R. Br. (Proteaceae).

Farblose, anscheinend rhombische Prismen, Schmelzp. 212°. Löslich in Äther und Alkohol, wenig löslich in Chloroform, leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung reagiert neutral und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, selbst wenn sie mit etwas Schwefelsäure gekocht wird. Kocht man aber die Substanz mit konz. Schwefelsäure längere Zeit, so reduziert dann diese Lösung Fehlingsche Flüssigkeit. In konz. Schwefelsäure löst sich Leukodrin farblos, in Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung die Substanz in Krystallen wieder ab. Gold- oder Platinchlorid, Silbernitrat, Bleizucker oder Bleiessig erzeugen in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag. Es entsteht jedoch ein dichter, weißer flockiger Niederschlag, wenn zu der mit etwas Bleiessig versetzten Lösung etwas Ammoniak gebracht wird.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht: Oktacetylleukodrin, Nadeln vom Schmelzp. 188—190°, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Limonin $C_{22}H_{26}O_7$ [2]), aus den Samen der Apfelsinen und Citronen. Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzp. 275°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Ammoniak, leichter in Alkohol und Essigsäure. Leicht löslich in Kalilauge und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert ausgeschieden. Die Lösung in konz. Schwefelsäure besitzt blutrote Farbe. Limonin ist gegen gelinde Oxydation sehr beständig, durch kräftige Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es vollständig verbrannt.

Linarin[3]), aus dem Kraute von *Linaria vulgaris* Bauh. (Scrophulariaceae).

Krystallinische, nicht näher untersuchte Substanz, die von dem kratzend schmeckenden, harzartigen Linaracrin, dem Linaresin und dem fettartigen Linarosmin begleitet wird.

Linin $C_{23}H_{22}O_9$ [4]), aus dem Kraut von *Linum catharticum* (Linaceae).

Lange, feine, weiße, glänzende Nadeln, Schmelzp. 205°. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Petroläther, schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Benzol und Äther, leichter löslich in diesen Lösungsmitteln beim Erwärmen. Leicht löslich in Chloroform. Durch Zusatz von Petroläther wird Linin aus diesen Lösungen ausgefällt. Es löst sich ferner leicht in Essigsäure und in heißer Natronlauge, aus essigsaurer Lösung wird es durch Zusatz von Wasser, aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Mineralsäuren wieder ausgeschieden. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit tief purpurroter Farbe; durch konz. Phosphorsäure wird es rosaviolett gefärbt.

Linin ist möglicherweise ein Lacton. Es ist optisch inaktiv, in Chloroformlösung addiert es Brom nicht, wohl aber in essigsaurer Lösung. Durch alkoholische Tanninlösung, Bleiacetat oder Bleiessig wird es nicht gefällt. Es ist weder acetylierbar noch benzoylierbar, durch Jodwasserstoffsäure konnten vier Methoxylgruppen nachgewiesen werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder alkalischem Permanganat entsteht Oxalsäure.

Das Linin besitzt nach Hills die abführende Wirkung der Droge nicht, nach Kobert[5]) bewirkt es bei Katzen und Kaninchen, bei ersteren auch nach intravenöser oder subcutaner Einverleibung, Darmreizung und dünne Stühle.

Linociera-Bitterstoff[6]) aus der Rinde von *Linociera macrocarpa* Brck. (Oleaceae).

Hellgelbe, amorphe Masse. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Äther und in Chloroform.

Liriodendrin[7]), aus der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera* (Magnoliaceae).

[1]) E. Merck, Bericht über d. Jahr **1895**, 3. — O. Hesse, Annalen d. Chemie **290**, 314 [1896]; Jahresber. d. Chemie **1896**, 1619.

[2]) Bernays, Repertorium d. Pharmazie **71**, 306; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **40**, 317 [1841]. — C. Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 338 [1844]. — Paternò u. Oglialoro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 685 [1879]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1879**, 912. — Peters u. Frerichs, Archiv d. Pharmazie **240**, 661 [1902].

[3]) Walz, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **5**, 148 [1840].

[4]) Pagenstecher, Buchners Repertorium d. Pharmazie **1840**, 311; **1842**, 313; **1843**, 216. — Buchner, Repertorium d. Pharmazie **1845**, 169. — Schröder, Neues Repertorium d. Pharmazie **10**, 11 [1861]. — Kownacki, Diss. Dorpat 1893. — Hills u. Wynne, Brit. and Colon. Drugg. **1905**, 223; Jahresber. d. Pharmazie **40**, 73 [1905]. — Hills, Pharmac. Journ. Trans. **1905**, 401.

[5]) Kobert, Pharmazeut. Ztg. **1905**, 370; Lehrbuch der Intoxikationen **1906**, 560.

[6]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **18**, 28 [1896].

[7]) Emmet, Journ. de Pharmacie et des Sciences accessoires **17**, 400 [1831].

Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 82°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, kaum löslich in kaltem Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rötlichgelber Farbe, durch Wasser wird aus der Lösung eine harzartige Susbtanz ausgefällt.

Liriosma-Bitterstoff[1]), aus den Wurzeln von *Liriosma ovata* Miers. (Muira puama) (Olacaceae).

Gelbliches Pulver. Löslich in Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Alkohol und Wasser. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure und Tanninlösung Niederschläge.

Lomacil[2]), aus *Lomatia obliqua* R. Br. (Proteaceae).

Amorphe, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Substanz.

Lucumin[3]), aus den Samenkernen von *Lucuma caimito* A. D. C. (Sapotaceae).

Weißes, amorphes Pulver, unlöslich in Chloroform und Äther, löslich in Amylalkohol, Methylalkohol, Alkohol und Wasser. Mit Jodjodkalium-, Sublimat- und Tanninlösung entstehen Niederschläge.

Lycopodium-Bitter[4]), aus dem Kraut von *Lycopodium Chamaecyparissus* L. (Lycopodiaceae). Wurde nicht in reinem Zustand dargestellt, sondern nur als eine sirupartige, mit Krystallen vermengte, bitter schmeckende Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Reduziert nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure alkalische Kupferlösung.

Lycopus-Bitterstoff (Lycopin)[5]), aus *Lycopus europaeus* L. (Labiatae).

Grünliche, amorphe, in Alkohol, Äther und Wasser lösliche Masse.

Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$ [6]), aus den Fruchtschalen von *Garcinia Mangostana* (Guttiferae).

Hellgelbe, feine Blättchen. Schmelzp. 173° (Liechti) (ca. 190° Schmid). Mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Xylol, Aceton und konz. Schwefelsäure, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther. Die Lösung in Alkalien fluoresciert grünlich. Mangostin reduziert Gold-, Silber- und Platinlösungen und wird durch Eisenchlorid grünlichschwarz gefärbt. Das Acetat bildet weiße Nadeln. Durch Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, beim Verschmelzen mit Kalihydrat wird Valeriansäure gebildet. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht Mangostin über in Isomangostin (Schmelzp. 127° u. Z.), das keine reduzierenden Eigenschaften mehr besitzt und durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird.

Manihot-Bitterstoff[7]), aus den Blättern von *Manihot Glaziovii* Müller-Arg. (Euphorbiaceae).

Gelblichweißes Pulver. In kaltem Wasser nur wenig löslich, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. Mit Jodjodkalium, Mayers Reagens, Sublimat und Tannin entstehen Niederschläge.

Maracugin[8]), aus den Blättern und den Wurzeln von *Passiflora alata* Ait., *P. edulis* Sims. *P. actinea* Hook. *P. Eichleriana* Mast. (Passifloraceae).

Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther. Löslich in Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Mit Goldchlorid, Sublimat und Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge.

Marrubiin $C_{21}H_{28}O_4$ [9]) (Gordin), aus dem Kraut von *Marrubium vulgare* L. (Labiatae).

Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 154,4—155,5°, Siedep. 297—299° (Gordin). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = +45,68°$ (in Acetonlösung). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform,

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 43 [1901]. — Kleesattel, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **3**, 75 [1893].

[2]) J. A. Dominguez, Datos para la Matéria médica argentina, Buenos-Aires 1903, **1**, 255. — A. Murillo, Plantes médicinales du Chili. Exposition universelle de Paris 1899, Sect. chilienne p. 194.

[3]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 42 [1904].

[4]) Kamp u. Bödecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 300 [1856].

[5]) Geiger, Repertorium f. d. Pharmazie **15**, 11 [1823].

[6]) W. Schmid, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 87 [1855]. — P. Liechti, Archiv d. Pharmazie **229**, 426 [1891].

[7]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **16**, 32 [1906].

[8]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 352, 356, 358 [1909].

[9]) Harms, Archiv d. Pharmazie [2] **83**, 144 [1855]; **116**, 141 [1863]. — Kromayer, Archiv d. Pharmazie [2] **108**, 258 [1861]. — Hertel, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 273 [1890]. — Morrison, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 327 [1890]. — Matusow, Amer. Journ. of Pharmacy **69**, 201 [1897]. — Gordin, Jahresber. d. Pharmazie **42**, 53 [1907]; **43**, 238 [1909].

Pyridin, warmem Phenol und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzin und kaltem Alkohol, kaum löslich in kaltem Wasser. Durch Einleiten von Chlor in die ätherische Lösung entsteht ein amorphes Dichlorsubstitutionsprodukt (Matusow). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht Marrubiin über in die einbasische, rechtsdrehende Marrubiinsäure ($C_{21}H_{30}O_5$ Schmelzp. 173—174°), die zum Unterschiede von Marrubiin ammoniakalische Silberlösung reduziert. Der Methyl- und Äthylester krystallisiert.

Wahrscheinlich ist Marrubiin ein γ-Lacton.

Maticin[1]) (Maticobitter), aus den Blättern von *Piper angustifolium* Ruiz et Pavon (Piperaceae).

Gelbbraune, extraktartige Masse. Die Substanz wurde bei späteren Untersuchungen nicht wieder aufgefunden.

Megarrhizitin[2]), aus den Wurzeln von *Megarrhiza Californica* Torrey (Cucurbitaceae).

Krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Substanz.

Außer diesen Stoffen enthalten die Wurzeln noch die glykosidischen Verbindungen Megarrhizin und Megarrhin.

Melonemetin[3]), aus den Wurzeln von *Cucumis Melo* (Cucurbitaceae).

Braune, amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Substanz.

Mesua-Bitterstoff[4]), aus den Staubbeuteln von *Mesua ferrea* L. (Guttiferae).

Graues Pulver, welches bei etwa 75° erweicht und erst über 100° zu dunkelbraunen, durchsichtigen Tröpfchen schmilzt. Wenig löslich in Petroläther. Giftig.

Aus dem Samen von *Mesua ferrea* wurden zwei Bitterstoffe dargestellt, von denen der eine Giftwirkung zeigt.

Michelia-Bitterstoff[5]), aus der Rinde von *Michelia nilagirica* Zenker. (Magnoliaceae).

Harzartige, braune, in Alkalien mit brauner Farbe lösliche Substanz.

Mimusops-Bitterstoff[6]), aus den Samenkernen von *Mimusops coriacea* Miq. (Sapotaceae).

Weißgelbliches, geruchloses Pulver, das sich in Wasser und in Alkohol löst. Mit Mayers Reagens, Jodjodkalium und Tanninlösung entstehen Niederschläge.

Mkomavin[7]), aus den Fruchtkernen des Mkomavibaumes (Carapa).

Weißes, leicht zerreibliches Pulver vom Schmelzp. 110—111°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blutrot. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure und nachherigen Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein ebenfalls bitter schmeckender Körper aus vom Schmelzp. 97—98°.

Momordicin[8]), aus den Blättern von *Momordica Charantia* L. (Cucurbitaceae).

Weißes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Petroläther, Benzol, Weingeist und Wasser. Wenig löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und angesäuertem Wasser. Mit Schwefelsäure entsteht eine purpurrote Lösung, die später violettbräunlich wird. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Palladiumchlorid und Mayers Reagens entstehen Fällungen. Momordicin ist möglicherweise ein Alkaloid.

Aus *Momordica dioica* Roxb. stellten Dymock, Warden und Hooper[9]) eine gelbliche, undeutlich krystallinische Substanz dar, welche Alkaloidreaktionen gibt. In *Momordica cymbalaria* Fenzl. wurde ein bitter schmeckendes Glykosid aufgefunden[10]).

Montagnaea-Bitterstoff[11]), aus *Montagnaea tomentosa* Cerv. und *M. floribunda* (H. B. K.) D. C. (Compositae).

Gelbbraune, amorphe Masse.

---

[1]) Hodges, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie u. Mineralogie **1846**, 863. — Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Berlin 1891. S. 768.

[2]) J. P. Heany, Amer. Journ. of Pharmacy **48**, 451 [1876]. — Young, Amer. Journ. of Pharmacy **55**, 195 [1883].

[3]) Th. v. Torosiewicz, Repertorium f. d. Pharmazie **45**, 30 [1833].

[4]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. bot. de Buitenzorg **21**, 4 [1904].

[5]) D. Hooper, Pharmac. Journ. Trans. **1888**, 581.

[6]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 30 [1904].

[7]) Thoms, Tropenpflanzer **4**, 436 [1900].

[8]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 309 [1904].

[9]) Pharmacographia Indica **2**, 76.

[10]) Pharmacographia Indica **2**, 80.

[11]) Maisch, Amer. Journ. of Pharmacy **58**, 173 [1886].

Moradin $C_{21}H_{18}O_8$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ [1]), aus der Rinde von *Pogonopus febrifugus* Benth. Hook. (Clusiaceae).

Farblose Nadeln oder große, wasserfreie Prismen. Schmelzp. 201—202°. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Alkalien vermehren und Säuren (mit Ausnahme der Essigsäure) vermindern die Fluorescenz. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung und nach einiger Zeit ein grüner Niederschlag. Goldchlorid ruft eine blaue Färbung und einen grünen Niederschlag hervor. Fehlingsche Lösung wird reduziert. In alkalischer Lösung wird Moradin durch Kaliumpermanganat zu Chinon oxydiert, beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure entsteht Oxalsäure, beim Kochen mit 4proz. Salpetersäure Hydrochinon und Chinon.

Triacetylmoradin: weiße durchscheinende Prismen. Schmelzp. 177—178°. Die Lösungen fluorescieren nicht.

Außer Moradin enthält die Rinde (Quina morada) ein Alkaloid Moradein.

Mudarin[2]), aus der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii* (Asclepiadaceae).

Hellbraune, extraktartige Masse, leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erhitzen.

Myrciaria-Bitterstoff[3]), aus den Samen von *Myrciaria cauliflora* Bg. (Myrtaceae).

Gelblichweißes Pulver, das sich in Schwefelsäure mit roter Farbe löst. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol. Mit Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat, Jodjodkalium entstehen Niederschläge, dagegen nicht mit Tanninlösung.

Myriocarpin[4]), aus den Früchten von *Cucumis Myriocarpus* Naud. (Cucurbitaceae).

Gelbe, harzartige Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Petroläther. In der wässerigen Lösung erzeugt Tannin einen gelben, im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Durch Zusatz von Alkalien wird der bittere Geschmack der wässerigen Lösung aufgehoben. Dem Myriocarpin soll die abführende und brechenerregende Wirkung der unter dem Namen „Cacur" oder „Cacuo" bekannten Früchte zukommen.

Myriogyne-Säure[5]), aus dem Kraut von *Myriogyne minuta* und *Myriogyne Cunninghami* (Compositae).

Gelbbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche Masse. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien, schwerer löslich in Äther.

Aus *Myriogyne elatinoïdes* wurde von A. Vasquez eine harzartige bittere Substanz dargestellt, die er als Myriogyn bezeichnet[6]).

Narthecin[7]), aus *Narthecium ossifragum* (Juncaceae).

Weiße, zerreibliche Masse. Schmelzp. 35°. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser.

Nectandra-Bitterstoff[8]), aus der Rinde von *Nectandra amara* Meissn. (Lauraceae). Krystallinisches Pulver, welches mit Mayers Reagens, Sublimat und Goldchlorid Fällungen gibt. Die Rinde enthält noch einen zweiten amorphen Bitterstoff, der mit den genannten Reagenzien ebenfalls reagiert und der als Pikronectandrin bezeichnet wurde[9]). Der krystallinische Bitterstoff ist vielleicht ein Alkaloid.

Nepeta-Bitterstoff[10]), aus *Nepeta Cataria* L. (Labiatae).

Krystallinische, in Äther und Alkohol lösliche Masse, die saure Reaktion zeigt.

Nessin[11]), aus den Blättern von *Heimia syphilitica* D. C. und *H. salicifolia* Linck. (Lythraceae). Soll fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

[1]) P. N. Arati u. F. Canzoneri, Pharmac. Journ. Trans. **1890**, 854; Jahresber. d. Pharmazie **25**, 57 [1890].

[2]) Duncan, Phil. Mag. and Ann. of Phil. **10**, 465; Jahresber. über d. Fortschritte d. physischen Wissenschaften (Berzelius) **12**, 269 [1833].

[3]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 137, 340 [1903].

[4]) G. A. Atkinson, Pharmac. Journ. Trans. **18**, 1 [1887].

[5]) Ferd. v. Müller u. Rummel, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **16**, 489 [1878].

[6]) A. Murillo, Plantes médicinales du Chili. Exposition universelle de Paris 1889, Sect. chilienne, p. 125.

[7]) Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **14**, 362 [1860].

[8]) Peckolt, Pharmac. Review **15**, 236 [1897]; Jahresber. d. Pharmazie **32**, 129 [1897].

[9]) J. A. Dominguez, Datos para la Matéria médica argentina, Buenos-Aires 1903, **1**, 245.

[10]) O. Myers u. R. Gillispie, Amer. Journ. of Pharmacy **61**, 555 [1889].

[11]) Maisch, Amer. Journ. of Pharmacy **57**, 602 [1885].

Nicoulin $(C_3H_4O)_n$[1], aus den Zweigen von *Robinia Nicou* Aubl. (Leguminosae).

Feine, weiße Nadeln oder kleine Tafeln. Schmelzp. 162°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Amyl- und Butylalkohol, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem Wasser. Nicoulin wird durch konz. Schwefelsäure gelb, durch konz. Salpetersäure blutrot gefärbt. Es besitzt Giftwirkung.

Nigellin[2], aus den Samen von *Nigella sativa* (Ranunculaceae).

Der von Reinsch mit diesem Namen bezeichnete Körper ist nach Greenish und Pellacani keine reine Substanz. Das von Pellacani isolierte Nigellin scheint Alkaloidnatur zu besitzen. Mit Säuren liefert es Salze.

Nach Kobert beziehen sich die Angaben von Pellacani auf Nigella Damascena L. und auf das in dessen Samen enthaltene Damascenin.

Njallin[3], aus den Njallabohnen, den Samen einer unbekannten Pflanze aus Kamerun, die als Aphrodisiacum verwendet werden.

Weißer Körper mit einem schwachen Stich ins Gelbliche. In heißem Wasser löst er sich leicht und scheidet sich beim Erkalten zunächst ölig ab. Leicht löslich in Eisessig, Essigäther und Alkohol, spurenweise in Chloroform, gar nicht in Benzol. Seine Lösung in Natriumcarbonatlösung ist anfangs schwach gelblich und zeigt physiologische Wirkung; an der Luft färbt sie sich rasch rötlich und ist dann unwirksam.

Odollin[4], aus den Samen von *Cerbera Odollam* Hamilt. (Apocynaceae).

Amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung.

Oenanthotoxin[5] $C_{17}H_{22}O_5$ oder $C_{37}H_{42}O_{10}$, aus der Wurzel von *Oenanthe crocata.* L. (Umbelliferae).

Dunkelbraune, harzähnliche, giftige Substanz. Die Vergiftungserscheinungen bestehen aus Anfällen von klonischen Krämpfen, die schließlich durch Atemstillstand zum Tode führen.

Opheliasäure $C_{13}H_{20}O_{10}$[6], aus *Ophelia Chirata* Griseb. (*Gentiana Chirayita* Roxb.) (Gentianaceae).

Amorphe, gelbe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Masse. Die wässerige Lösung reduziert alkalische Kupferlösung und wird durch basisches Bleiacetat gelb gefärbt.

Ophioxylin $C_{16}H_{12}O_6$[7], aus der Wurzel von *Ophioxylon serpentinum* L. (Apocynaceae).

Orangegelbe Krystalle. Schmelzp. 71,8°. Löslich in 3280 T. kaltem und 680 T. heißem Wasser, in 21 T. kaltem und 3 T. siedendem Alkohol, leicht löslich in Petroläther und Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und Eisessig. Konz. Schwefelsäure wird blutrot gefärbt, die Farbe geht beim Erwärmen in Indigoblau über. Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen Ophioxylin mit violetter Farbe auf. Nach Wefers Bettink zeigt Ophioxylin in einigen Beziehungen Ähnlichkeit mit Juglon. Nach Greshoff soll Ophioxylin mit dem Dulongschen Plumbagin identisch sein.

Oreodaphne-Bitterstoff[8], aus dem Holze von *Oreodaphne rigida* Meissn. (Lauraceae).

Gelbliche, amorphe Masse. Löslich in Ätherweingeist, Alkohol und Wasser. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Bleisalzen keine Reaktion, mit Goldchlorid, Sublimat und Tannin aber Fällungen.

Oroxylin[9], aus der Rinde von *Oroxylum indicum* (L.) Vent. (Bignoniaceae).

Citronengelbe, lange Krystalle. Schmelzp. 228,5—229°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol. Mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat oder Am-

[1]) E. Geoffroy, Ann. de l'Inst. colonial de Marseille **3**, Vol. II, 32 [1895].

[2]) Reinsch, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **4**, 385 [1841]. — Greenish, Archiv d. Pharmazie **218**, 226 [1881]. — Pellacani, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **16**, 440 [1883]. — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. **2**, 1074.

[3]) L. Spiegel, Jahresber. d. Pharmazie **32**, 27 [1897].

[4]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **7**, 72 [1890]; Jahresber. d. Pharmazie **25**, 13 [1890].

[5]) Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **34**, 259; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1894**, 1911.

[6]) H. Höhn, Archiv d. Pharmazie **139**, 213 [1869].

[7]) Wefers Bettink, Niew Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland **21**, 1 [1888]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmacie u. Toxikol. **23**, 14 [1888]. — Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3543 [1890].

[8]) Peckolt, Pharmac. Review **15**, 71 [1897]; Jahresber. d. Pharmazie **32**, 127 [1897].

[9]) Naylor u. Chaplin, Pharmac. Journ. Trans. **1890**, 257.

moniak entsteht eine kirschrote Färbung, die langsam in Ziegelrot und dann in Olivgrün übergeht. Die alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Silbernitratlösung eine blauschwarze Färbung, nach einiger Zeit scheidet sich reduziertes Silber aus. Mit alkoholischer Bleiacetatlösung entsteht ein hellroter, in kochender Essigsäure unlöslicher Niederschlag. Durch eine wässerige Lösung von Kupfersulfat wird die Lösung goldgelb gefärbt, nach kurzer Zeit entsteht ein schmutzigbrauner Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit grüne Färbung zeigt.

Osthin $C_{15}H_{16}O_5$ [1]), aus dem Rhizom von *Imperatoria Ostruthium* L. (Umbelliferae).

Schwach gelblich gefärbte, lange verfilzte Nadeln. Schmelzp. 199—200°. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser und in Petroläther, schwer löslich in 80proz. Alkohol, löslich in Äther. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Die Farbe geht beim Erwärmen in Dunkelrot über. Ammoniak und Alkalien lösen mit gelber Farbe.

Monoacetylosthin. Kleine zu Wärzchen vereinigte Nadeln, welche bei 171° zu sintern beginnen und bei 180° schmelzen.

Diacetylosthin. Lange weiße Nadeln. Schmelzp. 183—186°.

Nach Herzog und Krohn[2]) enthält *Imperatoria Ostruthium* keine Verbindung von der Zusammensetzung des Osthins. Sie fanden neben Oxypeucedanin und Ostruthin die lactonartigen Verbindungen Osthol und Ostruthol.

Osthol[3]) $C_{15}H_{16}O_3$, aus dem Rhizom von *Imperatoria Ostruthium* L. (Umbelliferae).

Weiße, lange Krystalle. Schmelzp. 83—84°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in siedendem Petroläther. Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure ist eine Methoxylgruppe nachweisbar. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung entsteht ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3 \cdot HCl$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 99,5 bis 100°. — Alkalien lösen Osthol mit gelber Farbe, aus der Lösung scheidet Kohlensäure die Verbindung allmählich wieder aus.

Osthol muß als ein Lacton angesehen werden; es verwandelt sich durch überschüssiges Alkali in ein Salz, dessen neutrale oder schwach alkalische Lösung bei längerem Stehen einen Zerfall zeigt in freies Alkali und das ursprüngliche Lacton.

Ostruthin $C_{18}H_{20}O_3$ [4]) (Jassoy), aus dem Rhizom von *Imperatoria Ostruthium* L. (Umbelliferae).

Trikline, gelblichweiße Krystalle, welche bei 117—119° schmelzen. Unlöslich in kaltem, nur spurenweise löslich in kochendem Wasser. Wenig löslich in Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung fluoresciert schwach himmelblau, vermischt man sie aber mit etwas Wasser, so zeigt sich prachtvoll blaue Fluorescenz. In alkalihaltigem Wasser löst sich Ostruthin mit gelber Farbe, die Lösung fluoresciert stark blau; aus derselben wird es durch Kohlensäure unverändert ausgeschieden.

Durch schmelzendes Kali wird Resorcin, Essigsäure und Buttersäure gebildet. Mit Chlorwasserstoff bildet Ostruthin ein leicht zersetzliches, krystallisierendes Additionsprodukt $C_{18}H_{20}O_3$ 2 HCl. Brom wirkt addierend und substituierend ein.

Acetylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(C_2H_3O)$ bildet weiße, fettig glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 81°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Propionylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(C_3H_5O)$. Weiße, glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Schmelzp. 99—100°.

Isobutyrylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(C_4H_7O)$. Perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 81°.

Benzoylostruthin $C_{18}H_{19}O_3(C_7H_5O)$. Je nach der Konzentration des Alkohols weiße Krystallblättchen oder verfilzte, atlasglänzende Nadeln. Schmelzp. 93°.

Ostruthin-Kohlensäuremethylester $C_{20}H_{22}O_5$. Weiße, glänzende Blättchen. Schmelzp. 64—65°.

[1]) E. Merck, Ber. über das Jahr 1895, S. 8.

[2]) Herzog u. Krohn, Pharmaz. Ztg. **54**, 753 [1909]; Archiv d. Pharmazie **247**, 556 [1909].

[3]) Herzog u. Krohn, Archiv d. Pharmazie **247**, 583 [1909].

[4]) Wackenroder, Archiv d. Apoth.-Vereins im nördl. Teutschland **37**, 341 [1831]. — Döbereiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **28**, 288. — Wagner, Journ. f. prakt. Chemie **62**, 275 [1854]. — Gorup-Besanez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 564; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 321 [1876]. — Jassoy, Archiv d. Pharmazie **228**, 544 [1890]. — Herzog u. Krohn, Pharmaz. Ztg. **54**, 753 [1909]; Archiv d. Pharmazie **247**, 553 [1909].

Ostruthol $C_{24}H_{24}O_8$ [1]), aus dem Rhizom von *Imperatoria Ostruthium* L. (Umbelliferae).

Feine, weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 134—134,5°. Schwer löslich in siedendem Äther und Wasser, leichter löslich in heißem Benzol, Toluol und Alkohol. Lagert Salzsäure nicht an. Nach seinem Verhalten gegen Alkalien ist das Ostruthol als Lacton zu betrachten.

Ottonia-Bitterstoff [2]), aus den Wurzeln von *Ottonia anisum* Spreng. (Piperaceae).

Gelbbraune, in Äther, Alkohol und Wasser lösliche Masse. Die Lösung gibt mit Tannin einen Niederschlag.

Oxypeucedanin $C_{13}H_{12}O_4$ [3]), aus den Rhizomen von *Peucedanum officinale* L. und *Imperatoria Ostruthium* L. (Umbelliferae).

Wasserhelle, farblose, stark lichtbrechende Krystalle, die vielfach Spindelform besitzen. Schmelzp. 142—142,5°. Fast unlöslich in Äther, leichter in siedendem Alkohol und Benzol, leicht in heißem Chloroform und Aceton.

Mit Halogenwasserstoff bildet Oxypeucedanin unbeständige Additionsprodukte, durch Kochen mit 10 proz. Schwefelsäure isomerisiert es sich, zeigt einen anderen Schmelzpunkt und vermag nicht mehr Halogenwasserstoff anzulagern. Durch Kochen mit 1 proz. Schwefelsäure oder 1 proz. Oxalsäurelösung wird Oxypeucedanin in ein Hydratationsprodukt ($C_{13}H_{12}O_4 + H_2O$) umgewandelt. Durch rauchende Salzsäure kann demselben das angelagerte Wasser wieder entzogen werden, gleichzeitig tritt aber Umlagerung ein. Nach Herzog und Krohn ist Oxypeucedanin ein Lacton und besitzt Eigenschaften, welche den Terpenen zukommen.

Pachyrrhizid $C_{30}H_{24}O_{10}$ (?) [4]), aus dem Samen von *Pachyrrhizus angulatus* Rich. (Papilionaceae).

Licht gelbgrüne Masse, welche bei ungefähr 81° schmilzt. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wenig löslich in Petroläther und Wasser.

Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure entsteht ein krystallinisches Produkt, welches bei 182° schmilzt und als Anhydro-Pachyrrhizid bezeichnet wird.

Die Giftwirkung des Pachyrrhizids ist derjenigen des Derrids ähnlich.

Panaquilon $C_{24}H_{50}O_{18}$ [5]), aus der Wurzel von *Panax quinquefolius* L. (Araliaceae).

Amorphes, gelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Äther unlösliches Pulver. Die wässerige Lösung wird weder durch Säuren noch durch Quecksilber- oder Platinchlorid gefällt. Mit Gerbsäure entsteht ein Niederschlag.

In konz. Schwefelsäure löst es sich mit purpurroter Farbe. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so entsteht ein weißer Niederschlag von Panacon ($C_{22}H_{38}O_8$). Nach Untersuchungen von Fujitani soll Panaquilon Glykosidcharakter besitzen [6]).

Parthenin [7]), aus *Parthenium hysterophorus* L. (Compositae), bildet gut ausgebildete, bei 168—169° schmelzende Krystalle, die sich in 160 T. Wasser, sowie in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigäther lösen. Mit Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die auf Zusatz von etwas Kaliumbichromat grün wird. Parthenin ist wirksam bei Gesichtsschmerz.

Ein krystallinischer Bitterstoff wurde von Frank Meyer [8]) auch aus *Parthenium integrifolium* L. dargestellt.

[1]) Herzog u. Krohn, Archiv d. Pharmazie **247**, 585 [1909].

[2]) Peckolt, Pharmaz. Rundschau New-York **12**, 287 [1894].

[3]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **16**, 42 [1839]. — Heut, Annalen d. Chemie **176**, 78 [1875]. — E. Schmidt, Jassoy u. Haensel, Archiv d. Pharmazie **236**, 690 [1898]. — Herzog u. Krohn, Pharmaz. Ztg. **54**, 754 [1909]; Archiv d. Pharmazie **247**, 563 [1909].

[4]) van Sillevoldt, Diss. Marburg 1899; Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicol. **11**, 246 [1899]; Jahresber. d. Pharmazie **34**, 438 [1899]. — Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3538 [1890].

[5]) Garrigues, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 231 [1854]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1854**, 655.

[6]) Fujitani, Jahresber. d. Pharmazie **1907**, 25.

[7]) Arny, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 121 [1890]; **69**, 169 [1897]; Jahresber. d. Pharmazie **32**, 93 [1897]. — Tovar (Journ. de Pharm. et de Chim. **12**, 233 [1885]) betrachtet das Parthenin als Alkaloid.

[8]) Meyer, Pharmac. Journ. Trans. **1881**, 359; **1882**, 596.

Peucedanin (Methyloreoselon) $C_{15}H_{14}O_4$ [1]), aus dem Rhizom von *Peucedanum officinale* L. (siehe auch Oxypeucedanin) (Umbelliferae).

Farblose, glasartig durchsichtige Prismen oder Tafeln. Schmelzp. 109°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, sowie in fetten und ätherischen Ölen. In Benzol und kaltem Petroläther ist es wenig löslich, besser in heißem Petroläther und in siedendem Ligroin. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und kohlensauren Alkalien. Konz. Essigsäure löst langsam, konz. anorganische Säuren, sowie konz. Alkalien bewirken Zersetzung.

Die alkoholische Lösung des Peucedanins ist optisch inaktiv. Durch Jodwasserstoffsäure läßt sich im Peucedanin eine Methoxylgruppe nachweisen, gleichzeitig wird Oreoselon gebildet. Dasselbe Spaltungsprodukt bildet sich auch bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure oder Salzsäuregas auf Peucedanin oder, neben Ameisensäure, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Brom liefert mit Peucedanin in Chloroformlösung Monobromoreoselon. Die Einwirkung scheint in zwei Phasen zu verlaufen. Zunächst bildet sich Monobrompeucedanin unter Abspaltung von Bromwasserstoff; dieser wirkt seinerseits derartig ein, daß die Methylgruppe abgespalten, Monobromoreoselon und Brommethyl erzeugt wird. — Durch Salpetersäure wird Peucedanin in Nitrosooreoselon übergeführt.

Oreoselon $C_{14}H_{12}O_4$ wird aus Peucedanin am besten dargestellt durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas unter Kühlung.

Farblose, stark lichtbrechende, viereckige Platten oder büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmelzp. 177°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform. Aus den Lösungen in Ätzalkalien und Ammoniak wird Oreoselon durch Zusatz von verdünnten Säuren oder durch Einleiten von Kohlensäure unverändert ausgeschieden. Kalte konz. Mineralsäure und Eisessig lösen ohne Zersetzung, aus den Lösungen wird das Oreoselon durch viel Wasser in krystallinischen Flocken wieder ausgeschieden.

Acetyloreoselon $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$ durch 2stündiges Erhitzen von Oreoselon mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° oder durch 3stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink am Rückflußkühler. Lange, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzp. 123°. Löslich in Alkohol und Ligroin.

Valeryloreoselon (Hlasiwetz und Weidel). Glashelle, rhombische Krystalle. Schmelzp. 95—97°.

Propionyl- und Butyryloreoselon wurde von Pätz dargestellt.

Oreoselon-Phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_3N_2HC_6H_5$ durch 3stündiges Erhitzen von Oreoselon mit Phenylhydrazin im geschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbad. Gelbe Krystallblättchen. Schmelzp. 194°. (Zusammensintern bei 190°.) Löslich in heißem Alkohol.

Bromoreoselon $C_{14}H_{11}BrO_4$ durch Bromieren des Oreoselons in Chloroformlösung. Farblose, tafelförmige Krystalle. Schmelzp. 141°. Löslich in Chloroform und Äther.

Nitrosooreoselon, schwach gelblich gefärbte hexagonale Säulen und Pyramiden. Schmelzp. 171°. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung entsteht Oreoselon und Hydroxylamin.

Phyllanthin $C_{30}H_{37}O_8$(?)[2]), aus den Blättern von *Phyllanthus Niruri* L. (Euphorbiaceae).

Farblose Nadeln, Plättchen oder Krystallrosetten. Es fängt bei 85° an zu schmelzen und ist bei 100° dünnflüssig. Löslich in 7000 Teilen kalten Wassers, 7 T. Alkohol, 9 T. kochenden und 40 T. kalten Petroläthers. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in flüchtigen, weniger in fetten Ölen und Glycerin. Die wässerige Lösung 1 : 500000 schmeckt noch bitter. Konz. Schwefelsäure löst anfänglich mit gelber, allmählich, bei Erwärmung schneller, in Kirschrot übergehender Färbung. In der wässerigen Lösung verursacht neutrales Bleiacetat keine Fällung, basisches Bleiacetat nur eine Opalescenz; aus alkoholischer Lösung wird es weder durch neutrales noch durch basisches Bleiacetat gefällt.

[1]) Schlatter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **5**, 201 [1833]. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **16**, 42 [1839]. — Bothe, Journ. f. prakt. Chemie **46**, 371 [1849]. — Wagner, Journ. f. prakt. Chemie **61**, 503; **62**, 275 [1854]. — Hlasiwetz u. Weidel, Annalen d. Chemie **174**, 67 [1874]. — Heut, Annalen d. Chemie **176**, 70 [1875]. — Pätz, Diss. Jena 1884. — Popper, Monatshefte f. Chemie **19**, 268 [1898]. — E. Schmidt, Jassoy u. Haensel, Archiv d. Pharmazie **236**, 662 [1898]. — Herzog u. Krohn, Pharmaz. Ztg. **54**, 753 [1909].

[2]) Ottow, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicol. **3**, 128, 160 [1891]; Jahresber. d. Pharmazie **26**, 86 [1891].

Peckolt[1]) konnte Phyllanthin nicht krystallinisch, sondern nur in Form eines weißen Pulvers erhalten. Der Bitterstoff ist giftig.

Phyllocalyx-Bitterstoff[2]) aus den Blättern von *Phyllocalyx tomentosus* Bg. (Myrtaceae).

Gelblichweißes Pulver. Löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Wasser. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat, Wismutkaliumjodid und Jodjodkalium entstehen Niederschläge. Tanninlösung gibt keine Reaktion.

Physalin[3]), aus den Blättern von *Physalis Alkekengi* (Solanaceae). Gelblichweißes Pulver, welches bei 180° erweicht und bei 190° unter Zersetzung schmilzt. Wenig löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in Chloroform und in Alkohol.

Nach Greshoff[4]) enthalten die Blätter von *Physalis pubescens* L. einen bittern, in Äther, Alkohol und Chloroform löslichen Bestandteil, der durch Tannin fällbar ist und glykosidische Eigenschaften zu besitzen scheint.

Phytolaccatoxin $C_{24}H_{38}O_8$[5]), aus der Wurzel von *Phytolacca acinosa* Roxb. var. *esculentia* (Phytolaccaceae).

Schwach gelbliches Pulver, welches bei 170° schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Phytolaccatoxin ist ein Krampfgift und steht in seinen Wirkungen dem Pikrotoxin, Coriamyrtin und Cicutoxin nahe.

Pikrasma-Bitterstoff[6]), aus der Rinde von *Picrasma eilantoides* Planch. (Simarubaceae).

Krystalle vom Schmelzp. 205°. Stimmt in seinen Eigenschaften mit Quassin überein.

Pikrasmin[7]) aus dem Holze von *Picraena excelsa* Linds (*Picrasma excelsa* Planch.) (Simarubaceae).

Nach Massute sind zwei Pikrasmine zu unterscheiden, das eine krystallisiert in farblosen Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{35}H_{46}O_{10}$. Das andere bildet große, glashelle, reguläre dreiseitige Prismen, schmilzt bei 209—212° und besitzt die Zusammensetzung $C_{36}H_{48}O_{10}$.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Pikrasmin v. Schmelzp. 204° im geschlossenen Rohr entsteht Pikrasminsäure ($C_{33}H_{42}O_{10} + 5\,H_2O$), atlasglänzende, lange abgestumpfte Prismen. Schmelzp. 230—231°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Schwer löslich in Wasser; die Lösung reagiert schwach sauer, neutralisiert kohlensaure Alkalien, reduziert ammoniakalische Silberlösung und wird durch Bleiessig weiß gefällt.

Aus der Rinde von *Picraena excelsa* stellte Massute ein bei 239—247° schmelzendes Gemisch von Bitterstoffen dar, die sich ähnlich wie die obigen Pikrasmine verhalten.

Pikroglobularin $C_{24}H_{30}O_7$[8]), aus den Blättern von *Globularia Alypum* L. (Globulariaceae).

Gelblichweißes Pulver; erweicht bei ca. 60° und schmilzt bei 100° unter Blasenentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther, Eisessig, schwer löslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure färbt den trockenen Körper rot, Eisenchloridlösung die alkoholische Lösung braunrot. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Oxalsäure.

Pikropatyn[9]), aus der Stammknospe von *Cocos Mikaniana* Mart. (Palmae).

Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid, Kupfer- und Bleisalzen keine Reaktion, Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen gelben, phosphormolybdänsaures Ammoniak einen blaugrünen Niederschlag. Das aus der Stammknospe von *Cocos oleracea* Mart. von Peckolt isolierte krystallinische, bitter schmeckende Pikrococoin[10]) ist ein Glykosid.

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **15**, 187 [1905].
[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **13**, 37 [1903].
[3]) Dessaignes u. Chautard, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **21**, 24 [1852].
[4]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 151 [1898].
[5]) N. Nagai, Berichte d. Japan. pharmaz. Gesellschaft **1891**, Nr. 98; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1891**, Ref. 648. — Kashimura, Pharmac. Journ. Trans. **1891**, 1170.
[6]) Shimoyama u. Hirano, Pharmac. Journ. Trans. **1891**, 1170.
[7]) Fr. Massute, Archiv d. Pharmazie **238**, 163 [1890].
[8]) R. Tiemann, Archiv d. Pharmazie **241**, 295 [1903].
[9]) Peckolt, Pharmaz. Rundschau New-York **7**, 37 [1889].
[10]) Peckolt, Pharmaz. Rundschau New-York **7**, 90 [1889].

Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ [1]), aus den Früchten von *Menispermum Cocculus*[2]) (Menispermaceae). (Siehe auch Cocculin.)

Farblose, meist sternförmig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 199—200°. Schwer löslich in kaltem Wasser (1 : 400 bei 15°), Äther und Benzol. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, wässerigen Ätzalkalien und Ammoniak. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend ($[\alpha]_D^{16}$ = — 29,26° in 4,1proz. Lösung). Die wässerige Lösung reduziert beim Erhitzen ammoniakalische Silber- und Kupferlösung. Konz. Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von sehr wenig Kaliumbichromat in Violett, durch mehr Kaliumbichromat in Braun übergeführt wird. Wird Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter gemischt und mit konz. Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt auf Zusatz von starker Natronlauge eine intensive Rotfärbung ein (Langley).

Durch anhaltendes Kochen mit Benzol oder Chloroform wird Pikrotoxin gespalten in Pikrotoxinin und Pikrotin:

$$C_{30}H_{34}O_{13} = \underset{\text{Pikrotoxinin}}{C_{15}H_{16}O_6} + \underset{\text{Pikrotin}}{C_{15}H_{18}O_7}$$

Durch Mischen der beiden Spaltungsprodukte und Krystallisation aus Wasser entsteht wieder Pikrotoxin. Es scheint demnach das Pikrotoxin ein Komplex zweier in bestimmtem Verhältnis zusammen krystallisierender Verbindungen zu sein.

Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$. Lange, farblose, wasserfreie Nadeln (aus heißer, wässeriger Lösung), oder rhombische Tafeln, mit 1 Mol. Wasser (aus kaltem Wasser). Schmelzp. 200 bis 201°. Löslich in kaltem Alkohol und Chloroform und in der Wärme in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv orangeroter Farbe. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Hitze reduziert. Für die 3,65proz. Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D$ = — 5,85°. Pikrotoxinin ist das physiologisch wirksame Prinzip des Pikrotoxins und besitzt heftige Giftwirkung.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung findet Polymerisation zu Pikrotoxid (Schmelzp. 308—310°) statt.

Diacetylpikrotoxinin $C_{19}H_{20}O_8$ sublimierbare Nadeln. Schmelzp. 254—255°.

Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$, durch Bromieren des Pikrotoxinins in wässeriger Lösung oder des Pikrotoxins in alkoholischer Suspension. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp. 259 bis 260°. Kaum löslich in Wasser, kaltem Alkohol und in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter löslich in Chloroform. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht wieder Pikrotoxinin.

Chlorpikrotoxinin $C_{15}H_{15}ClO_6$ durch Einleiten von Chlor in die heiße, wässerige Lösung von Pikrotoxin. Derbe Nadeln (aus Wasser) oder Gemisch von Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 272° (unscharf).

Jodpikrotoxinin $C_{15}H_{15}JO_6$. Durch Versetzen einer heißen wässerigen Pikrotoxinlösung mit Jodsäure und Jodjodkaliumlösung. Weiße Nadeln. Schmelzp. 198—199°.

[1]) Boullay, Annales de Chim. et de Phys. **30**, 209 [1825]. — Pelletier u. Couerbe, Annalen d. Pharmazie **10**, 192 [1834]. — Oppermann, Jahresber. über d. Fortschritte d. physischen Wissenschaften **12**, 225 [1833]. — Regnault, Annalen d. Pharmazie **29**, 361 [1839]. — Barth, Journ. f. prakt. Chemie **91**, 157 [1854]. — Böhnke - Reich, Archiv d. Pharmazie **201**, 498 [1872]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **7**, 384 [1872]. — Paternò u. Oglialoro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 83, 1100 [1877]; **12**, 685 [1879]; Gazzetta chimica ital. **6**, 531 [1876]; **7**, 193 [1877]; **9**, 57 [1879]; **11**, 36 [1881]. — Barth u. Kretschy, Monatshefte f. Chemie **1**, 99 [1880]; **2**, 796 [1881]; **5**, 65 [1884]. — Löwenhardt, Inaug.-Diss. Halle a. S. 1880. — E. Schmidt, Annalen d. Chemie **222**, 313 [1884]; Archiv d. Pharmazie **222**, 169 [1884]. — Palm, Archiv d. Pharmazie **225**, 587 [1887]. — R. J. Meyer, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **7**, 16 [1897]. — R. J. Meyer u. Bruger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2958 [1898]. — O. Bruger, Inaug.-Diss. Berlin 1898. — F. Angelico, Gazzetta chimica ital. **36**, **II**, 645 [1906]; **39**, I, 296 [1909]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1043; **1909**, I, 1482. — Über Reaktionen des Pikrotoxins vgl. Langley, Zeitschr. f. analyt. Chemie **2**, 404 [1863]. — H. Köhler, Neues Repertorium f. Pharmazie **17**, 198 [1868]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1868**, 796. — Melzer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 351, 747 [1898]. — Kreis, Chem.-Ztg. **1899**, 21. — St. Minovici, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 687 [1900]. — Reichard, Chem.-Ztg. **1906**, 109; Chem. Centralbl. **1906** I, 788.

[2]) Nach Rennie und Turner soll Pikrotoxin auch in den Wurzeln von *Stephania hernandiaefolia*, Walp enthalten sein; vgl. Maiden, Australian indigenous vegetable Drugs in Pharmac. Journ. Trans. **1899**, May 27, p. 487.

Brompikrotoxininsäure $C_{14}H_{16}BrO_5COOH + H_2O$, aus Brompikrotoxinin durch Behandlung mit heißer Kalilauge (Meyer und Bruger) oder durch Einwirkung von Permanganat in schwach alkalischer Lösung (Angelico). Sehr feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 245—246°. Mit Chromsäure, in Gegenwart von verdünnter heißer Schwefelsäure, liefert die Brompikrotoxininsäure die bei 180° (u. Z.) schmelzende Brompikrotoxsäure (Angelico).

Pikrotoxininsäure $C_{15}H_{18}O_7$ aus Brompikrotoxininsäure durch Behandlung der Lösung in Natronlauge mit Natriumamalgam. Zarte, weiße, nicht bitter schmeckende Nadeln. Schmelzp. 229—230°.

Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$ (von Paternò und Oglialoro als Pikrotoxinhydrat beschrieben), bleibt bei der Bromierung des Pikrotoxins in der wässerigen Lösung. Zarte, weiße, verfilzte Nadeln oder (aus verdünnter wässeriger Lösung) dicke, glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp. 248—250°. Leicht löslich in abs. Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Pikrotin reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen auf ca. 70°. Die Orangefärbung, welche mit konz. Schwefelsäure beim Pikrotoxin sofort auftritt, entsteht mit Pikrotin erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen. Durch Oxydation des Pikrotins entstehen α-Pikrotinsäure (Schmelzp. 245° u. Z.) und β-Pikrotinsäure (Schmelzp. 254°) (Angelico).

Monobenzoylpikrotin $C_{15}H_{17}O_7(C_7H_5O)$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 236°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Dibenzoylpikrotin $C_{15}H_{16}O_7(C_7H_5O_2)$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 247—248°. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Monobenzoylderivat.

Monoacetylpikrotin $C_{15}H_{17}O_7(C_2H_3O)$. Weiße glänzende Tafeln, Schmelzp. 244 bis 245°. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Amylalkohol, kaum löslich in Wasser.

Diacetylpikrotin $C_{15}H_{16}O_7(C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp. 207—210°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Anhydrodiacetylpikrotin $C_{15}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$. Körnige Krystalle, Schmelzp. über 300°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Amylalkohol und Chloroform, leicht löslich in siedendem Aceton und Eisessig.

Anhydronitropikrotin $C_{15}H_{15}O_6NO_2$. Durch Erwärmen von Pikrotin mit rauchender Salpetersäure. Große, weiße Krystalle. Schmelzp. 260°.

Pimpinellin $C_{13}H_{10}O_5$ [1]), aus der Wurzel von *Pimpinella Saxifraga* L. (Umbelliferae).

Lange, glänzende, weiße Nadeln (Schmelzp. 119°), die sich durch die Einwirkung des Lichtes unter Gelbfärbung zersetzen. Das Pimpinellin ist wahrscheinlich ein Lacton, es enthält zwei Methoxylgruppen, liefert bei der Oxydation eine bei 212—220° schmelzende Säure, welche eine dreibasische Säure zu sein scheint. Möglicherweise ist Pimpinellin ein Naphthalinderivat.

Piscidin $C_{20}H_{24}O_8$ (Hart)[2]), aus der Rinde von *Piscidia Erythrina* L. (Papilionaceae).

Kleine, vier oder sechsseitige Prismen, Schmelzp. 192°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Leicht löslich in Benzol und Chloroform. Piscidin soll die narkotischen Eigenschaften der Droge besitzen. Mit dem gleichen Namen belegt Swaters[3]) ein weißes, amorphes, wie die Droge wirkendes Harz ($C_{15}H_{12}O_4$). Dasselbe löst sich in 6 T. abs. Alkohol, 32 T. Äther, 96 T. Chloroform und 360 T. Schwefelkohlenstoff. In Petroläther und in Wasser ist es unlöslich.

Pellacani[4]) schreibt dem Piscidin Alkaloidcharakter zu. Nach ihm sind weder dieser Körper, noch ein aus der Pflanze dargestelltes Glykosid, noch die harzartigen Bestandteile als ausschließlich wirkende Bestandteile der Droge zu betrachten.

[1]) Buchheim, Archiv d. Pathologie **1872**, 37. — Heut, Archiv d. Pharmazie **236**, 162 [1898]. — Herzog u. Hâncu, Archiv d. Pharmazie **246**, 402 [1908].

[2]) Hart, Amer. Chem. Journ. **5**, 39 [1883]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1883**, 1418.

[3]) Swaters, Inaug.-Diss. Utrecht 1896; Jahresber. d. Pharmazie **31**, 173 [1896].

[4]) Pellacani, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1885**, 1818; vgl. dagegen das Ref. im Archiv d. Pharmazie **224**, 87 [1886].

Plumbagin[1]), aus den Wurzeln von *Plumbago europaea* L. (Plumbaginaceae).

Rötlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, besser in heißem Wasser. Leicht löslich in Äther und Alkohol. In Alkalien mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich.

Nach Flückiger[2]) ist das Plumbagin aus der Wurzel von *Pl. zeylanica* mit Wasserdämpfen flüchtig. Es besitzt einen eigenartigen, ziemlich starken Geruch und schmeckt sehr anhaltend scharf kratzend, kaum bitter.

Armendiraz[3]) betrachtet das von ihm aus der mexikanischen *Pl. pulchella* dargestellte Plumbagin als Oxy-Derivat des Anthrachinons.

Plumierid $C_{30}H_{40}O_{18}$ (Boorsma)[4]), aus der Rinde von *Plumiera acutifolia* Poir. (Apocynaceae).

Weiße, nadelförmige Krystalle (aus Wasser mit 2 Mol. H_2O), welche bei 150° sich zersetzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Essigäther und in Amylalkohol. Durch die allgemeinen Alkaloidreagentien wird Plumierid nicht gefällt. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv gelber Farbe, nach 24 Stunden entsteht in dieser Lösung ein dunkelgrüner Niederschlag, während die Flüssigkeit violett oder blauviolett wird. Salpetersäure löst farblos. Die Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen gelbroten Rückstand, der in Natronlauge mit orangeroter Farbe löslich ist. Mit Salzsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Lösung, die schnell gelb und dann rot wird, während sich allmählich eine braune Trübung bildet. Nach dem Absetzen dieser Ausscheidung ist die überstehende Flüssigkeit violett. Kocht man einige Milligramme mit 1—1,5 ccm 25 proz. Salzsäure, so wird die Frabe erst gelb, dann granatrot, endlich durch eine braune Abscheidung mißfarbig. Wird nach fortgesetztem Kochen filtriert, so erscheint das Filtrat dunkelrot, bei auffallendem Lichte blau. Durch Verdünnung mit Wasser wird die Färbung purpurblau, durch Übersättigen mit Natron oder Ammoniak orange. Durch Zusatz von Säuren wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt.

Nach Merck[5]) enthält die Rinde von *Plumiera acutifolia* einen Bitterstoff von der Zusammensetzung $C_{57}H_{72}O_{33}$. Er krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Wasser in weißen aus radial gelagerten Säulen bestehenden Warzen, welche nach vorhergehender Sinterung bei 157—158° unter Gasentwicklung schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, welche beim Erwärmen in Gelb, Rotgelb, Braunrot bzw. Schwarz übergeht. Wird die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und alsdann konz. Säure hinzugefügt, so löst sie sich durch die dabei entwickelte Wärme auf. Die Lösung ist nach 24 Stunden violett gefärbt, aber sonst scheinbar unverändert. Konz. Salpetersäure bewirkt eine farblose Lösung, welche beim Erwärmen gelb wird und beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine gelblichweiße aufgeblähte Masse hinterläßt, die an der Luft zerfließt. Die Lösung in Natronlauge ist farblos und färbt sich beim Kochen tief gelb.

Franchimont[6]) hält den von Merck isolierten Körper identisch mit dem Plumierid von Boorsma. Er stellt aus der Rinde von *Plumiera lancifolia* ein Plumierid dar, von der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{12}$. Diese Verbindung ist gut krystallisierbar und optisch aktiv ($[\alpha]_D = -106,4°$). Der Schmelzpunkt des aus Wasser krystallisierten Körpers liegt bei 153°. Durch Behandlung mit wasserfreiem Essigäther kann dieses Plumierid wasserfrei erhalten werden. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wird Methyljodid abgespalten. Durch Barytwasser tritt schon in der Kälte eine Zerlegung in Methylalkohol und Plumieridsäure ($C_{20}H_{24}O_{12}$) ein. Bei der Destillation mit Salzsäure (spez. Gew. 1,06) entsteht außer Spuren Furfurol und Ameisensäure nur Lävulinsäure und kein Methylfurfurol. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird Glykose gebildet. Franchimont hält das von ihm dargestellte Plumierid als identisch mit dem Agoniadin (aus *Plumiera lancifolia* var. *major* Müll. Arg.). (Vgl. auch Agoniada-Bitterstoff.)

[1]) Dulong, Journ. de Pharmac. et des Sc. accessoires **14**, 441 [1828].

[2]) Flückiger, Neues Handwörterbuch d. Chemie (Fehling) **5**, 723 [1890].

[3]) Armendiraz, Pharmac. Journ. [4] **3**, 439 [1896].

[4]) Boorsma, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxicol. **1895**, 35; Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **13**, 11 [1894]; Jahresber. d. Pharmazie **30**, 28 [1895]. — Greshoff, Schetsen van Nuttige Indische Planten, Amsterdam **1894**, 67.

[5]) Merck, Ber. über d. Jahr **1895**, 11.

[6]) Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 334 [1899]; **19**, 350 [1900]; Chem.-Ztg. **1899**, Rep. 334; **1901**, Rep. 133; Jahresber. d. Pharmazie **35**, 370 [1900]; **36**, 355 [1901]. — Peckolt, Archiv d. Pharmazie **192**, 34 [1870].

Podophyllotoxin[1]) $C_{23}H_{24}O_9 + 2\,H_2O$ (Kürsten), $C_{15}H_{14}O_6 + 2\,H_2O$ (Dunstan und Henry) aus dem Rhizom von *Podophyllum peltatum* und *P. Emodi* (Berberidaceae).

Farblose Nadeln. Schmelzp. 93—95° (Kürsten), 117° (Dunstan und Henry), wasserfrei 157°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und heißem Benzol, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Alkohol und Aceton ist stark linksdrehend. Mit konz. Schwefelsäure tritt sofort eine kirschrote Färbung ein, die langsam zuerst in Grünblau und später in Violett übergeht. — Durch Brom entsteht Brompodophyllotoxin $C_{15}H_{13}BrO_6$, eine bei ca. 250° schmelzende krystallinische Verbindung. Beim Erhitzen mit Alkalien geht Podophyllotoxin unter Wasseraufnahme in Podophyllinsäure $C_{15}H_{16}O_7$ über. Diese Säure, die eine gelatinöse Masse bildet, verliert rasch Wasser und liefert das dem Podophyllotoxin isomere Pikropodophyllin; durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien kann dieses wieder in Podophyllinsäure übergeführt werden. Pikropodophyllin bildet seidenartige, bei 227° schmelzende Krystalle. Es ist optisch inaktiv, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. Im Gegensatz zu Podophyllotoxin ist Pikropodophyllin therapeutisch unwirksam. Beide Verbindungen liefern beim Verschmelzen mit Alkali Orcin und Essigsäure, und bei der Destillation mit Zinkstaub eine Substanz, die Dimethylnaphthalin zu sein scheint. Nach Dunstan und Henry ist das Pikropodophyllin als Lacton der Podophyllinsäure zu betrachten, die möglicherweise als Oxysäure des Dimethoxymethylphenylhydro-γ-pyrons aufzufassen ist.

Polygala-Bitterstoff[2]), aus den Wurzeln von *Polygala amara* L. var. *amarella* (Polygalaceae).

Amorphe, braune Masse. Durch Bleiessig nicht fällbar, durch Gerbsäure fällbar.

Pongamia-Bitterstoff[3]), aus dem Öl der Samen von *Pongamia glabra*, Vent. (Papilionaceae). Scheint eine harzartige Substanz zu sein.

Prinos-Bitterstoff[4]), aus der Rinde von *Prinos verticillatus* L. wird in wässeriger Lösung gefällt durch Platinchlorid (dunkelrot), Silbernitrat (weiß), Zinnchlorid (weiß), Sublimat (weiß) und konz. Säuren (weiß). Kaustische Alkalien färben zimtbraun.

Purshia-Bitterstoff[5]), aus den Samen von *Purshia tridentata* D. C. (Rosaceae).

Nadelförmige Krystalle. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün, durch Bleiacetat wird sie nicht gefällt, dagegen durch Bleiessig (gelb).

Pyrethrosin $C_{34}H_{44}O_{10}$ (?)[6]), aus den Blättern von *Chrysanthemum cinerariaefolium* Vis. (Compositae).

Farblose, rhombische Oktaeder. Schmelzp. 188—189°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwieriger in Äther, schwer in Petroleumbenzin und gar nicht löslich in Wasser. Dem Pyrethrosin scheinen toxische Eigenschaften nicht zuzukommen; vielleicht ist es identisch mit dem Chrysanthemin, das von Marino-Zuco[7]) als Alkaloid betrachtet wird.

Quassiin[8]) ($C_{10}H_{12}O_3$ Wiggers), ($C_{31}H_{42}O_9$ Christensen), ($C_{32}H_{42}O_{10}$ Olivieri und Denaro), aus dem Holze von *Quassia amara* L. (Simarubaceae).

Perlmutterglänzende, monokline Prismen. Schwerlöslich in Wasser (1 : 400 Olivieri, 1 : 1500 Christensen), Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft gelb, ist rechtsdrehend und gibt mit Gerbsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Jodjodkalium, Kaliumcadmiumjodid, Wismutjodidjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure Fällungen (Massute). In kaustischen Alkalien und konz. Säuren löst sich Quassiin, in Alkalicarbonaten ist es unlöslich.

[1]) Podwissotzki, Pharmaz. Ztg. f. Rußland **20**, 49, 208, 777, 793, 809, 825, 840, 860, 882 [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 377 [1882]. — Kürsten, Archiv d. Pharmazie **229**, 220 [1891]. — Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 212 [1898]; Chem.-Ztg. **1898**, 176.

[2]) Chodat, Monographia Polygalacearum p. 124; Jahresber. d. Pharmazie **26**, 149 [1891].

[3]) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica, London, Bombay, Calcutta **1890**, Vol. I, 470.

[4]) Collier, Amer. Journ. of Pharmacy **52**, 437 [1880]. — J. Stewart Smith, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 275 [1890].

[5]) H. Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **63**, 524 [1891]; **64**, 69 [1892].

[6]) H. Thoms, Pharmaz. Ztg. **1891**, 503.

[7]) F. Marino-Zuco, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 201 [1891].

[8]) Winckler, Repertorium f. d. Pharmazie **54**, 85 [1837]; **65**, 74 [1839]. — Wiggers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **21**, 40 [1838]. — Enders, Archiv d. Pharmazie **185**, 212 [1868]. — Christensen, Archiv d. Pharmazie **220**, 481 [1882]. — Olivieri u. Denaro, Gazzetta chimica ital. **14**, 1 [1884]; **15**, 6 [1885]; **17**, 570 [1887]; **18**, 169 [1888].

Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es unter Wasserabspaltung über in Quassid ($C_{32}H_{40}O_9$). Diese Verbindung bildet eine weiße, amorphe, stark bitter schmeckende Masse vom Schmelzp. 192—194°, aus der beim Kochen mit wässerigem Alkohol wieder Quassiin gebildet wird. Durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von Quassiin in Essigsäure oder Chloroform entsteht Tribromquassid ($C_{32}H_{37}Br_3O_9$) als gelbliches, amorphes Pulver. Wird Quassiin mit Salzsäure im Rohr erhitzt, so wird unter Bildung von Quassiasäure Chlormethyl abgespalten. Quassiasäure (Quassiinsäure) ($C_{30}H_{38}O_{10} + H_2O$) krystallisiert in kleinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 244—245°. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin liefert Quassiin Verbindungen.

Nach Massute[1]) enthält das Quassiaholz vier Bitterstoffe, die er als Quassine bezeichnet. Sie können durch Krystallisation aus abs. Alkohol voneinander getrennt werden, sind vielleicht unter sich homolog und unterscheiden sich voneinander durch die Schmelzpunkte.

Das bei 210—211° schmelzende Quassiin ist wahrscheinlich identisch mit demjenigen von Wiggers, Olivieri und Denaro. Für das Quassiin vom Schmelzp. 215—217° wurde die Zusammensetzung $C_{35}H_{46}O_{10}$ und für dasjenige vom Schmelzp. 221—226° die Zusammensetzung $C_{37}H_{50}O_{10}$ ermittelt. Ein viertes, in Nadeln krystallisierendes Quassiin schmilzt bei 239—242°.

Nach Merck[2]) wird das Quassiin von dem geschmacklosen bei 149—151° schmelzenden Quassol ($C_{40}H_{70}O + H_2O$) begleitet. Es kann aus dem Rohquassiin durch Extraktion mit Äther dargestellt werden.

Quercin[3]) (Eichenbitter), aus der Eichenrinde durch Auskochen mit Kalkmilch, Ausfällen mit Kaliumcarbonat und Eindampfen des Filtrates dargestellt. Kleine, weiße, sehr bitter schmeckende Krystalle. Löslich in 13 T. kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Unlöslich in abs. Alkohol, Äther und Terpentinöl. Löslich in Salzsäure und in Essigsäure und krystallisiert daraus unverändert wieder aus. Verdünntes Alkali und Kalkwasser lösen ebenfalls, durch überschüssiges Alkali wird die Verbindung wieder ausgeschieden. — Konz. Schwefelsäure färbt orangegelb, beim Erwärmen braun. — In der Rinde von jungen Zweigen der Eiche ist Quercin nicht enthalten.

Als Quercin bezeichnen Vincent und Delachanal einen sechswertigen, aliphatischen Alkohol, welcher den Quercit in den Eicheln begleitet.

Rhinacanthin[4]), aus den Wurzeln von *Rhinacanthus communis* Nees. (Acanthaceae).

Zähe, geruch- und geschmacklose, harzartige, in Alkohol lösliche Substanz, welche Kupfersalze weder direkt noch nach einstündigem Kochen mit Salzsäure reduziert.

Salacia-Bitterstoff[5]), aus den Samenkernen von *Salacia fluminensis* Peyr. (Hippocrateaceae).

Gelblichweißes Pulver. In Äther fast unlöslich, leicht löslich in Chloroform, Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Goldchlorid, Mayers Reagens, Sublimat, Jodjodkalium erzeugen Niederschläge.

Salvia-Bitterstoff[6]), aus den Kelchen und Blüten von *Salvia splendens* Sellow (Labiatae). Gelblichweißes Pulver, welches beim Erhitzen unter Verbreitung eines cumarinähnlichen Geruches schmilzt. Löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Wasser. Mit Goldchlorid, Jodjodkalium, Mayers Reagens und Tanninlösung entstehen Niederschläge.

Samadera-Bitterstoff (Samaderin) $C_{29}H_{34}O_{11}$ (?)[7]), in den Samen und in der Rinde von *Samadera Indica* (Gaertn.) (Simarubaceae).

Fast farblose, schwach doppeltbrechende, rechtsdrehende, monokline Krystalle, die sich nur in starkem Alkohol und Aceton lösen. Bei 245° erweichen die Krystalle, schmelzen bei 255° und zersetzen sich bei 260°. Salzsäure und Salpetersäure lösen mit gelber Farbe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung. Fröhdes Reagens erzeugt zuerst eine violette Farbenreaktion, nach einiger Zeit fängt die Farbe an zu verblassen, um dann vom

[1]) Massute, Archiv d. Pharmazie **228**, 147 [1890].

[2]) Merck, Bericht über das Jahr **1894**, 19.

[3]) Gerber, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie u. Mineralogie (Berzelius) **24**, 536 [1845]. — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1855 [1887].

[4]) Liborius, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **20**, 98 [1881]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1881**, 1022.

[5]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **12**, 196 [1902].

[6]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 383 [1904].

[7]) J. L. B. van der Marck, Archiv d. Pharmazie **239**, 96 [1901]; Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxicol. **12**, 296 [1900].

Rande aus nach der Mitte zu allmählich eine olivengrüne Farbe anzunehmen. Durch neutrales oder basisches Bleiacetat und durch Tannin wird der Bitterstoff nicht gefällt. Mit Phenylhydrazin entsteht eine in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 214° krystallisierende Verbindung.

Sandoricum-Bitterstoff[1]), aus der Rinde und den Samen von *Sandoricum spec.* (Meliaceae).

Der Bitterstoff der Rinde bildet eine klebrige, hellgelbe Masse, derjenige der Samen ein gelbes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, Amylalkohol, weniger leicht in Benzol. Löslich in Alkalicarbonaten. Beide Bitterstoffe besitzen geringe toxische Eigenschaften.

Sapindus-Bitterstoff[2]), aus dem Fruchtfleisch, den Blättern und der Stammrinde von *Sapindus Saponaria* L. (Sapindaceae).

Gelbliches, in Ätherweingeist, Amylalkohol, Alkohol und Wasser lösliches Pulver. Mit Goldchlorid, Jodjodkalium und Tanninlösung liefert es Niederschläge.

Sapium-Bitterstoff[3]), aus den Blättern von *Sapium biglandulosum* var. *Klotzschiana* Müller-Arg. (Euphorbiaceae).

Gelblichweißes Pulver. Löslich in Chloroform, Methyl- und Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Kaliumquecksilberjodid, Sublimat und Tannin Fällungen.

Sapota-Bitterstoff[4]), aus den Blättern und der Stammrinde von *Achras Sapota* L. (Sapotaceae).

Amorph, löslich in Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Mit Jodjodkalium, Mayers Reagens, Sublimat- und Tanninlösung entstehen Niederschläge.

Der Bitterstoff wird begleitet von dem Alkaloid Sapotin[5]). Mit demselben Namen ist auch ein in der Rinde und den Kernen von *Achras sapota* enthaltenes Glykosid[6]) belegt worden.

Sarcocephalus-Bitterstoff[7]), aus der Rinde von *Sarcocephalus cordatus* Miq. (Rubiaceae).

Gelbe, harzartige, in Wasser lösliche Masse. Wird durch Tannin und Bleiacetat nicht gefällt. Basisches Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Lösung nur eine geringe Trübung. Ähnliche Bitterstoffe wurden auch in der Rinde von *Sarcocephalus subditus* Miq. und *Sarcocephalus esculentus* Afz. (Njiemo-Rinde) gefunden[8]).

Scaevola-Bitterstoff[9]), aus den Blättern und der Rinde von *Scaevola Koenigii* Vahl (Goodeniaceae).

Hellgelbe, amorphe, hygroskopische Masse. Löslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Essigäther. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die allmählich in Rot und später in Violett übergeht. Die wässerige Lösung (1 : 20) wird durch Bleiacetat oder Bleiessig nicht gefällt.

Scillipikrin[10]), aus *Urginea Maritima* (L.) Baker (Liliaceae).

Gelblichweißes, amorphes, sehr hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Herzgift.

Ähnliche Wirkung besitzt das Scillitoxin, ein zimtbraunes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Alkalien, unlöslich in Wasser und Äther. Konz. Schwefelsäure löst es erst rot, die Farbe geht bald in Braun über.

Das krystallinische Scillin hat keinen bitteren Geschmack. Möglicherweise besitzen die genannten Stoffe Glykosidcharakter.

Nach v. Jarmerstedt enthält die Scilla als wirksamen Bestandteil ein Glykosid, das Scillain[11]).

[1]) Boorsma, Meelingen uit's Lands Plantenededtuin **31**, 81, 86, 128 [1899].
[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **12**, 106 [1902].
[3]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **16**, 190 [1906].
[4]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 36 [1904].
[5]) Bernou, Journ. de Pharm. et de Chim. **1883**, 306.
[6]) Michaud, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 283 [1892].
[7]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 93 [1898].
[8]) Niederstadt, Pharmaz. Centralhalle f. Deutschland **28**, 175 [1887].
[9]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **13**, 33 [1894].
[10]) E. Merck, Pharmac. Journ. Trans. **1879**, 1038. — v. Jarmerstedt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 23 [1879].
[11]) Kurtz, Diss. Erlangen 1893.

Scordiin[1]), aus dem Kraute von *Teucrium Scordium* L. (Labiatae).

Gelber, aromatischer, von Winckler dargestellter Bitterstoff.

Scrophularin[2]), aus *Scrophularia nodosa* L. (Scrophulariaceae).

Krystallinische, in Wasser lösliche Schuppen. In der wässerigen Lösung erzeugt Tanninlösung einen weißen, flockigen Niederschlag.

Koch[3]) bestreitet die Existenz dieser Substanz. Auch die von Walz dargestellten Substanzen Scrophularosmin und Scrophularacrin (aus *S. aquatica*) sind zweifelhafte Körper.

Scybalium - Bitterstoff[4]), aus *Scybalium fungiforme* (Sch. et Endl.) (Balanophoreae).

Hellbraunes, hygroskopisches Pulver. In Wasser, Alkohol und Ätherweingeist leicht löslich, in abs. Äther unlöslich.

In der wässerigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid und Platinchlorid hellgelbe Niederschläge; Tannin ruft anfänglich keine Reaktion hervor, nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit trübe und erstarrt gallertartig.

Serjania-Bitterstoff[5]), aus der Wurzelrinde von *Serjania ichthioctona* Radlk. und aus den Blättern von *Serjania serrata* Radlk. (Sapindaceae).

Gelblichweißes Pulver. Löslich in Chloroform, Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Die Lösung gibt mit Mayers Reagens, Sublimat, Phosphormolybdänsäure und Tanninlösung Niederschläge.

Sesamin $C_{18}H_{18}O_5$ (?), $C_{22}H_{24}O_6$ (?)[6]), aus Sesamöl durch Schütteln mit 90proz. Essigsäure oder Alkohol dargestellt. Krystalle vom Schmelzp. 118°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Starke Salpetersäure löst unter Bildung von Pikrinsäure. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine grüne und dann eine rote Färbung.

Shikimin[7]), aus den Früchten von *Illicium religiosum* (Magnoliaceae).

Sternförmig gruppierte Krystalle. Schmelzp. ca. 175°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Äther und Chloroform. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Shikimipikrin $C_7H_{10}O_3$ oder $C_{10}H_{14}O_4$[8]), aus den Früchten von *Illicium religiosum* (Magnoliaceae).

Große, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzp. 200°.

Siegesbeckia-Bitterstoff (Darutyn)[9]), aus den Blättern von *Siegesbeckia orientalis* L. (Compositae).

Feine, weiße Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit bräunlicher Farbe. Starke Salzsäure löst kalt ohne Färbung, beim Erhitzen entsteht eine violette Färbung, die beim Aufkochen in Grün übergeht. Gleichzeitig scheidet sich aus der Lösung eine grüne, harzartige Substanz aus.

Simaruba-Bitterstoff $C_{22}H_{30}O_9$[10]), aus der Rinde von *Simaruba amara.* Aubl. (Simarubaceae).

Weiße Nadeln, welche unter Zersetzung bei 229—230° schmelzen. Leicht löslich in abs. Alkohol, Aceton, Pyridin, Eisessig und Methylalkohol, weniger leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und in Benzin. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette Färbung, welche allmählich über Rotbraun in Braun übergeht. Der Bitterstoff ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = 67,6°$ (in Chloroformlösung), $[\alpha]_D = 58°$ (in Alkohollösung).

1) Martiny, Rohwarenkunde **2**, 259 [1854].

2) Walz, Jahrb. f. prakt. Pharmazie **26**, 296 [1853]; **27**, 12 [1853].

3) Koch, Archiv d. Pharmazie **233**, 99 [1895].

4) Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **18**, 396 [1880].

5) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 365, 368 [1901].

6) J. F. Tocher, Pharmac. Journ. Trans. **52**, 700; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1893**, 1585. — Villavecchia u. Fabris, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1897**, 1357. — Canzoneri u. Perciabosco, Jahresber. d. Pharmazie **39**, 137 [1904].

7) Eijkman, Pharmac. Journ. Trans. **1881**, 1050.

8) Eijkman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 32 [1885]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1885**, 1818.

9) L. Auffray, Merchant and Planters Gazette Mauritius, Sept. 1885; New commercial Plants and Drugs v. T. Christy, London **1886**, No. 9, p. 49.

10) Ch. Gilling, Pharmac. Journ. Trans. **1908**, 510.

Solanum-Bitterstoff[1]), aus den Blättern von *Solanum auriculatum* Ait. (Solanaceae).

Amorphe, gelbliche Masse. Unlöslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther; löslich in Methylalkohol, Alkohol und Wasser. Die Lösung reagiert neutral und wird durch Tannin, Sublimat, Goldchlorid, Mayers Reagens und Pikrinsäure gefällt.

Soymidia-Bitterstoff[2]), aus der Rinde von *Soymidia febrifuga* Juss. (*Swietenia febrifuga* Roxb. (Meliaceae).

Harzartige, fast farblose, in Wasser wenig, in Alkohol, Äther und Benzol etwas besser lösliche Substanz. Sie soll die Wirkung der als Tonicum und als Adstringens angewandten Rinde besitzen.

Sparattospermin $C_{38}H_{24}O_{20}$, aus den Blättern und Zweigen von *Sparattosperma leucantha*[3]) Mart. und *Sp. lithontripticum* Mart.[4]). (Bignoniaceae).

Feine Nadeln vom Schmelzp. 245°, unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht löslich in abs. Alkohol. Mit konz. Salpetersäure bildet sich eine klare, farblose Lösung, die nach einigen Minuten grünschillernd, dann violettgrün, braun und nach einigen Stunden rosarot wird.

Spargin[5]), aus den Samen von *Asparagus officinalis* L. (Liliaceae).

Weiße, krystallinische Masse. Löslich in Wasser und in Alkohol. Unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert neutral und wird durch Tannin und kohlensaure Alkalien nicht verändert.

Spergulin[6]), aus den Samen von *Spergula arvensis* L. (Caryophyllaceae).

Dunkelbraunes Pulver. Die alkoholische Lösung ist im durchfallenden Licht schwach grünlich, im auffallenden Licht stark dunkelblau fluorescierend. In Schwefelsäure löst es sich mit dunkelblauer Farbe.

Spilanthin[7]), aus dem Kraut von *Spilanthes oleracea* Jacquin (Compositae).

Mit diesem Namen bezeichnet Walz einen scharf schmeckenden Stoff, den er in Form von federförmigen Krystallen erhalten hat. Gerber erhielt die scharf schmeckende Substanz als rötlichbraun gefärbten Sirup. Die Analyse dieses möglicherweise nicht einheitlichen Körpers, den Gerber Spilanthol nennt, führte zu der Formel $C_{37}H_{64}N_2O_3$.

Stereospermum-Bitterstoff[8]), aus der Rinde von *Stereospermum chelonoides* D. C., *St. suaveolens* D. C., *St. glandulosum* Miq., *St. hypostictum* Miq. (Bignoniaceae).

Kleine farblose Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, besser in Alkohol. Durch Kochen mit Salzsäure wird der Bitterstoff zuerst gelb, dann schwarz gefärbt. Die gesättigte wässerige Lösung (1 : 150) wird von Alkalien, Alkalicarbonaten und den Hydroxyden der alkalischen Erden gelb gefärbt. Möglicherweise ist der Bitterstoff identisch mit dem von Claassen in *Catalpa bignoides* aufgefundenen glykosidischen Catalpin.

Streblid (Streblin)[9]), aus der Rinde von *Streblus asper* (Lour.) (Urticaceae).

Hellgelbe, amorphe Masse, welche sich in Äther, Petroläther und Benzol nicht oder schwer löst, dagegen leicht in Alkohol, Chloroform und Essigäther. In kaltem Wasser ist Streblid leichter löslich als in warmem Wasser. Schmelzp. 65—66°.

Streblid färbt sich mit konz. Schwefelsäure braunrot, die Farbe geht allmählich in Grün über. Durch Wasserzusatz fallen alsdann grüne Flocken aus, die in Äther löslich sind und beim Verdampfen des Äthers eine grüne, amorphe Masse bilden. Streblid ist ein heftiges Gift, es wirkt ähnlich wie Antiarin. Bitterstoffe mit ähnlichen Eigenschaften sind auch in *Epicarpurus* und *Homoioceltis* enthalten.

---

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 185 [1909].

[2]) Broughton, Les nouveaux Remèdes **3**, 53 [1887]. — Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia, London 1879, p. 157.

[3]) Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **16**, 361 [1878]. — Just, Bot. Jahrb. **1878**, I, 255; Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **13**, 134 [1878]; vgl. auch Jahresber d. Pharmazie **27**, 52 [1892].

[4]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **18**, 41 [1896].

[5]) Reinsch, Neues Jahrb. f. Pharmazie **33**, 69 [1870].

[6]) Harz, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1878**, 960.

[7]) Walz, Neues Jahrb. f. Pharmazie **11**, 35, 283 [1859]. — Gerber, Archiv d. Pharmazie **241**, 280 [1903].

[8]) Boorsma, Jahresber. d. Pharmazie **32**, 64 [1897].

[9]) Visser, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxicol. **8**, 204 [1896]. — Greshoff, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 221 [1899].

Tabernae montana-Bitterstoff[1]), aus den Samen, Blättern und der Rinde von *Tabernae montana Salzmannii* D. C. (Apocynaceae).

Weißes Pulver. Unlöslich in Petroläther, Chloroform, Äther, Essigäther und Ammoniak, löslich in abs. Alkohol, Methyl- und Amylalkohol und Wasser. Mit Sublimat, Tannin und Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge.

Tachinin[2]), aus der Wurzel von *Tachia guyanesis* Aubl. (Gentianaceae).

Bräunliches Pulver, das sich mit konz. Schwefelsäure zuerst hellrötlich färbt und sich dann mit brauner Farbe löst. Unlöslich in Petroläther und Benzol, schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Essigäther, Aceton, Amylalkohol, Alkohol und heißem Wasser. Die Lösung in Aceton und in Amylalkohol fluoresciert bläulich, wie eine Lösung von Chininsulfat. Die wässerige Lösung reagiert neutral und gibt mit Platinchlorid, Goldchlorid, Mayers Reagens, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Tannin und basischem Bleiacetat Fällungen.

Tanacetin $C_{11}H_{16}O_4$ [3]), aus den Blüten und dem Kraut von *Tanacetum vulgare* L. (Compositae).

Braune, amorphe, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, in Äther unlösliche Masse. In konz. Schwefelsäure löst sich Tanacetin mit gelber Farbe, die bald in Braun, hierauf in Rotbraun und schließlich in Dunkelblutrot übergeht. Der Rand der Flüssigkeit wird durch einen schmalen blauen Kreis begrenzt; beim Umrühren mit dem Glasstab zeigen sich in der blutroten Masse blaue Streifen.

Als „Tanacetin-Riedel" bezeichnet Siedler[4]) ein von ihm in den Blüten von *Tanacetum vulgare* aufgefundenes Alkaloid.

Tanghinin $C_{27}H_{40}O_8$ [5]), aus den Samen von *Tanghinia venenifera* Dupet. Thou. (*Cerbera Tanghin* Hook.) (Apocynaceae).

Bildet in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol und in Äther ziemlich leicht lösliche Krystalle. Es ist linksdrehend. Bei der Behandlung mit verdünnten Säuren wird es in einen harzigen Körper und eine sehr bitter schmeckende Substanz gespalten. Tanghinin wirkt heftig auf das Herz, in ähnlicher Weise wie Strophantin und Ouabain, von denen es sich aber dadurch unterscheidet, daß es Krämpfe hervorruft.

Taraxacin[6]), aus dem Milchsaft von *Taraxacum officinale* (Wigg.) (*Leontodon Taraxacum* L.) Compositae).

Weiße, warzige, krystallinische Masse. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Die Lösung wird durch basisches Bleiacetat nicht gefällt. Nach Sayre[7]) kann Taraxacin aus Aceton krystallisiert erhalten werden. Bei Anwesenheit der geringsten Mengen von Feuchtigkeit gehen aber die Krystalle in oleoresinöse Kugeln über.

Tayúyin[8]), aus den Wurzeln von *Trianosperma Martiana* Cogn. (Cucurbitaceae).

Weißgelbliches, nicht hygroskopisches Pulver. Schmelzp. 49°. Leicht löslich in Chloroform, Amyl- und Methylalkohol, Alkohol und Wasser. Es soll abführende Wirkung besitzen. Größere Dosen führen außerdem Salivation und Schweiß herbei.

Tephrosin $C_{31}H_{26}O_{10}$ [9]), aus den Blättern von *Tephrosia Vogelii* (Papilionaceae).

[1]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **20**, 37 [1910].

[2]) Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 229 [1899]. — E. Merck, Bericht über das Jahr **1890**, 64; **1899**, 161.

[3]) Homolle, Journ. de Pharm. et de Chim. **7**, 57 [1845]. — Homolle u. Quevenne, Repertorium f. d. Pharmazie **9**, 1. — Leroy, Journ. de chim. médic. **21**, 357 [1845]. — Leppig, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **21**, 141 [1882].

[4]) Siedler, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **12**, 64 [1902].

[5]) Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 1255; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1889**, 2031, 2104. — C. Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, Berlin 1897, S. 332; vgl. auch L. Planchon, Produits fournis à la matière médicale par la famille des Apocynées, Montpellier 1894, S. 129.

[6]) Polex, Archiv d. Pharmazie **19**, 50. — Kromayer, Archiv d. Pharmazie [2] **105**, 6 [1861]. — Kromayer, Die Bitterstoffe, Erlangen 1861.

[7]) Sayre, Bulletin of Pharmacy **9**. 402 [1895]; Jahresber. d. Pharmazie **31**, 78 [1896]; Amer. Journ. of Pharmacy **69**, 494 [1897].

[8]) Peckolt, Archiv d. Pharmazie [2] **113**, 110 [1863]; Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 322 [1904]. — Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, Berlin 1897, S. 342. — Yvon, Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **24**, 42 [1889]; New commercial Plants and Drugs v. Th. Christy, London **1881**, No. 4, 41; **1885**, No. 8, 78.

[9]) Hanriot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 150 [1907]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 446 [1907]; Jahresber. d. Pharmazie **42**, 81 [1907].

Farblose Krystalle. Schmelzp. 187°. Löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Wasser. Wirkt in Verdünnung von 1 : 50000000 auf Fische toxisch.

Tinospora-Bitterstoff aus der Wurzelrinde von *Tinospora cordifolia* Miers. (Menispermaceae).

Farblose Krystalle[1]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Unlöslich in Wasser. Vielleicht identisch mit Columbin[2]).

Der Bitterstoff aus *Tinospora Rumphii* Boerl[3]) bildet eine hellgelbe, amorphe Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig, weniger leicht in Äther. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Pikroretin von Altheer[4]).

Toddalia-Bitterstoff[5]), aus der Rinde von *Toddalia aculeata* Pers. (Rutaceae).

Amorph. Wird aus wässeriger Lösung durch Tannin gefällt.

Trichosanthin[6]), aus den Früchten von *Trichosanthes palmata* Roxb. (Cucurbitaceae).

Amorphe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche, durch Tannin fällbare Substanz, welche Fehlingsche Lösung reduziert. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die über Orangerot in Purpurrot übergeht. Fröhdes Reagens färbt zuerst orange, dann rotbraun und schließlich grün. Der Bitterstoff gleicht in vielen Beziehungen dem Colocynthin und ist vielleicht wie dieses ein Glykosid.

Als Trichosanthin bezeichnet Tschirch[7]) einen in dem Fruchtfleisch von *Trichosanthes pubera* enthaltenen roten Farbstoff.

Tubain[8]), aus den Wurzeln von *Derris elliptica* Benth. (Papilionaceae).

Spröde, rötlichbraune, harzartige Masse. Wirkt auch in einer Verdünnung von 1 : 350000 auf Fische giftig. Durch Erhitzen über 100° wird Tubain zersetzt. Es ist vielleicht identisch mit Derrid.

Tulucunin[9]), aus der Rinde von *Carapa Tulucuna* (Meliaceae).

Hellgelbe, harzartige Substanz. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Wasser.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure (in der Kälte), Citronen-, Wein- oder Oxalsäure (bei schwachem Erwärmen) entsteht eine blaue Färbung.

Turnera-Bitterstoff[10]) (Damianin)[11]), aus den Blättern von *Turnera aphrodisiaca* (Turneraceae).

Hellbraune, amorphe Masse. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Löslich in Wasser und in Alkohol.

Vallaris-Bitterstoff[12]), aus den Blättern und der Rinde von *Vallaris Pergulana* Burm. (Apocynaceae).

In Wasser, Chloroform und Äther lösliche Substanz. Durch Bleiacetat nicht fällbar.

Vellarin[13]), aus *Hydrocotyle asiatica* L. (Umbelliferae).

---

[1]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 22 [1898]; Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **9**, 217 [1899].

[2]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **52**, 41 [1902].

[3]) Boorsma, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **52**, 34 [1902].

[4]) Altheer, Geneesk. Tijdschrift voor Ned. Indie **7**, 613 [1859].

[5]) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica, London, Bombay, Calcutta **1890**, Vol. I, 262.

[6]) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica, London, Bombay, Calcutta **1891**, Vol. II, 72.

[7]) Tschirch, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **30**, 221 [1892].

[8]) L. Wray jun., Pharmac. Journ. Trans. **1892**, 61; Jahresber. d. Pharmazie **27**, 146 [1892].

[9]) E. Caventou, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **35**, 189 [1859]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1859**, 583.

[10]) H. Parsons, Jahresber. über d. Fortschritte d. Pharmakogn., Pharmazie u. Toxikol. **16/17**, 201 [1881/82]; New commercial Plants and Drugs by Th. Christy, London **1881**, No. 4, p. 31.

[11]) Sohn, Dictionary of the active principles of plants, London 1894, p. 47.

[13]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 122 [1898].

[14]) Lépine, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **28**, 47 [1855]; Archiv d. Pharmazie **136**, 218, 367 [1856]. — Maiden, Pharmac. Journ. Trans. **1899**, II, 17. — Boileau, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **24**, 424 [1853]; vgl. auch New commercial Plants and Drugs by T. Christy, London **1885**, No. 8, p. 58; **1887**, No. 10, p. 97. — E. Merck, Geschäftsbericht Okt. 1888, S. 54. — Devergerie, Nouveaux remèdes **1888**, 146. — C. Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, Berlin 1897, S. 179. — Greshoff, Schetsen van Nuttige Indische Planten, Amsterdam 1894, p. 29.

Ölartiger, gelbgefärbter Körper, der einen scharfen und sehr anhaltenden bittern Geschmack besitzt. Löslich in verdünntem Alkohol, in Äther und Fetten, unlöslich oder wenig löslich in Wasser. Aus der Lösung in Ammoniak wird Vellarin durch Säuren wieder ausgeschieden. In Kalilauge ist es unlöslich. In Salzsäure löst es sich teilweise. Es soll der wirksame Bestandteil der bei Lepra tuberculosa erfolgreich angewandten *Hydrocotyle asiatica* sein. Auch *Hydrocotyle Bonariensis* Lam. scheint Vellarin zu enthalten[1]).

Verbascum-Bitterstoff[2]), aus den Blättern von *Verbascum Thapsus* L. (Scrophulariaceae).

Amorphe, in Wasser, Äther, Alkohol und Chloroform lösliche Masse.

Vernonia-Bitterstoff[3]), aus den Blättern von *Vernonia grandis* (Compositae).

Amorphe, in Wasser farblos lösliche Masse, die sich auch in Chloroform löst. Fällbar durch Tannin. Im Gegensatz zu dem von Heckel und Schlagdenhauffen aus der Wurzel von *Vernonia nigritiana* Oliv. et Hiern. isolierten glykosidischen Vernonin ($C_{10}H_{24}O_{13}$) besitzt der Bitterstoff keine toxischen Eigenschaften.

Vetiverin[4]), aus den Wurzeln von *Andropogon squarrosus* L. (Gramineae).

Gelblichweiße, dünne Krystallblättchen. Unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Äther und abs. Alkohol. Die Lösung reagiert neutral.

Viburnin[5]), aus der Rinde von *Viburnum prunifolium* (Caprifoliaceae).

Braune, in Wasser und Alkohol lösliche, harzartige, grüngelb gefärbte Masse. Ob derselben die Wirkung des Rindenextraktes zukommt ist nicht festgestellt.

Xanthoxyloin $C_{14}H_{14}O_4$ [6]), aus der Rinde von *Xanthoxylum fraxineum* (Willd). (Rutaceae).

Farblose, durchsichtige, monoklinePrismen vom Schmelzp. 131—131,5°. Bei vorsichtigem Erhitzen bei 105° sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigäther. Unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung von Brom entsteht die Verbindung $C_{14}H_{13}BrO_4$. Xanthoxyloin soll krampfhaftes Zusammenziehen der Muskeln bewirken. Es ist vielleicht identisch mit dem von Staples und Gordin[7]) aus *Xanthoxyl. fraxineum* isolierten Xanthoxylin N. (Schmelzp. 131—132°). Gordin stellt für die Verbindung die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ auf.

Das von Lloyd[8]) aus *X. fraxineum* dargestellte Xanthoxylin bildet plattenförmige Krystalle vom Schmelzp. 129,5°. Löslich in Äther, Chloroform und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst mit hellroter Farbe. Die schwefelsaure Lösung gibt mit Wasser einen weißlichen Niederschlag, der durch Chloroform gelöst wird. Konz. Salpetersäure löst mit tief roter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag, der in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist und mit wässerigen Alkalien blutrote Lösungen bildet. Durch Einleiten von Chlor in die ätherische Lösung des Xanthoxylins entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der sich in Äther oder Alkohol kaum löst. Beim Verschmelzen mit Kali entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und andere Fettsäuren bis zur Capronsäure.

Xanthoxylin ($C_{30}H_{28}O_9$) (?) (Eberhardt)[9]), aus *Xanthoxylum carolianum* Lam. krystallisiert in farblosen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 119°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in kaltem und leicht löslich in heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein purpurfarbener Niederschlag, der durch Chloroform nicht gelöst wird. Konz. Salpetersäure löst mit gelber Farbe; durch Zusatz von Wasser entsteht ein gelblichweißer Niederschlag, der sich mit wässerigen Alkalien zuerst nicht färbt, dann aber nach und nach mit roter Farbe sich löst. Trockenes Chlor erzeugt in der ätherischen Lösung keinen Niederschlag.

Aus der Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense* D. C. (Artar Root) isolierten Giacosa und Soave[10]) eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_4$ (?), die in farblosen, durchsichtigen Prismen vom

[1]) J. A. Dominguez, Datos para la Materia médica Argentina, Buenos-Aires 1903, **1**, 132.

[2]) A. Latin, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 71 [1890]; Jahresber. d. Pharmazie **25**. 163 [1890].

[3]) Greshoff, Mededeelingen uit's Lands Plantentuin **25**, 105 [1898].

[4]) Peckolt, Pharmaz. Rundschau New-York **12**, 110 [1894].

[5]) H. van Allen, Amer. Journ. of Pharmacy **1880**, 439. — Holfert, Pharmaz. Centralhalle **31**, 37 [1890]. — Shennan, Edinb. Med. Journ. **1896**, 409; Jahresber. d. Pharmazie **32**, 82 [1897]. — Über die Wirkung des Extract. Viburni prunifolii siehe Merck, Berichte über das Jahr **1894**, S. 65.

[6]) O. Witte, Archiv d. Pharmazie **112**, 283 [1878].

[7]) Gordin, Pharmac. Review **21**, 376 [1903].

[8]) J. N. Lloyd, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 229, 233 [1890].

[9]) E. G. Eberhardt, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 231 [1890].

[10]) P. Giacosa u. M. Soave, Pharmac. Journ. Trans. **1890**, 168.

Schmelzp. 123° kristallisiert. Leicht löslich in warmem Äther, Chloroform und Petroläther. Durch konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelrote Färbung. Fügt man zu der Chloroformlösung konz. Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine purpurrote Färbung.

Verschieden von diesen Xanthoxylinen ist jedenfalls das von Stenhouse[1]) aus den Früchten von *Xanthoxyl. piperitum* dargestellte Xanthoxylin (Schmelzp. 80°) $C_{10}H_{12}O_4$, das unzersetzt destillierbar ist und als Stearopten bezeichnet wurde.

Zinnia-Bitterstoff[2]), aus den Blättern von *Zinnia linearis* Benth. (Compositae).

Gelbliche, gummiartige Masse, die sich in kaltem Wasser schwer, besser in heißem Wasser löst.

Folgende, früher unter den Bitterstoffen aufgeführte Verbindungen sind an anderen Stellen des Werkes eingereiht:

Absinthiin s. Glykoside.
Aloin s. Glykoside.
Anemonin s. aromatische Säuren.
Artemisin s. aromatische Säuren.
Asebotoxin s. Glykoside.
Cantharidin s. aromatische Säuren.
Cerin s. Sterine.
Cnicin s. Glykoside.
Colocynthin s. Glykoside.
Coriamyrtin s. Glykoside.
Gentiopikrin s. Glykoside.
Hyoscipikrin s. Glykoside.
Karakin s. Glykoside.
Lactucerin s. Sterine.
Limettin s. aromatische Säuren.
Loliin s. Glykoside.
Menyanthin s. Glykoside.
Primula-Campher s. aromatische Säuren.
Primulin (= Cyclamin) s. Glykoside.
Quercetagin s. Pflanzenfarbstoffe.
Santonin s. aromatische Säuren.
Scoparin s. Pflanzenfarbstoffe.
Scutellarin s. Pflanzenfarbstoffe.
Sennacrol s. Glykoside.
Sennapikrin s. Glykoside.
Xylostein s. Glykoside.

[1]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **104**, 236 [1857]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1857**, 482.

[2]) Boorsma, Bulletin de l'Inst. bot. de Buitenzorg **21**, 26 [1904]; Jahresber. d. Pharmazie **39**, 61 [1904].

Terpene und Campher.

Von

K. Bartelt-Peking.

A. Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe.

I. Terpene.

Santen.

Mol.-Gewicht 122.
Zusammensetzung; 88,52% C, 11,48% H.

C_9H_{14}.

```
H3C         CH
   \       / \
    C     |   CH2
    |    CH2  |
    C     |   CH2
   /       \ /
H3C         CH
```

Vorkommen: In sibirischen Fichtennadelöl[1]) (*Picea excelsa* Lk.), im Nadelöl der deutschen Fichte[1]) (*Pinus picea*), im deutschen Edeltannennadelöl[1]) (*Abies excelsa*), im schwedischen Fichtennadelöl[1]), im ostindischen Sandelholzöl[2]) (*Santalum album* L.).

Darstellung: Das Santen läßt sich aus dem π-Norborneol durch Chlorierung desselben und Abspalten von HCl synthetisieren; das π-Norborneol selbst kann aus der Teresantalsäure durch Kochen mit Ameisensäure gewonnen werden[3]).

Eigenschaften: Siedep.$_9$ = 31—33°, d_{20} = 0,863, n_D = 1,46658, Pol. ∓0.

Derivate: **Santenglykol** $C_9H_{14}(OH)_2$

```
H3C          CH
   \        / \
    C(OH)  |   CH2
    |     CH2  |
    C(OH)  |   CH2
   /        \ /
H3C          CH
```

Schmelzp. 193° (aus Äther), Siedep.$_{10}$ = 135°, bildet sich bei der Oxydation von Santen in Acetonlösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat unter Kühlung. Es hat großes Krystallisationsvermögen, so daß es sich zur Identifizierung des Santens eignen kann[4]).

Santendiketon $C_9H_{14}O_2$

```
H3C         CH
   \       / \
    CO    |   CH2
         CH2  |
    CO    |   CH2
   /       \ /
H3C         CH
```

---

[1]) O. Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4919 [1907].
[2]) F. Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 366 [1900].
[3]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4466 [1907]; **41**, 125 [1908].
[4]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 868 [1908].

Siedep.$_9$ = 124—127°, d_{20} = 1,024, n_D = 1,46658; entsteht bei der Oxydation des Santens mittels Kaliumpermanganat und Ozon[1]).

Santendiketon-dioxim $C_9H_{14}\langle{}^{NOH}_{NOH}$, Schmelzp. 129° (aus Methylalkohol), entsteht beim Digerieren von Santendiketon mit Hydroxylamin.

Santendiketon-semicarbazon $C_9H_{14}\langle{}^{N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}_{N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$, Schmelzp. 216°.

Base $C_9H_{17}N$ aus Santendiketon-dioxim; wird das Dioxim mit Na und absol. Alkohol reduziert, so entsteht eine Base $C_9H_{17}N$, Siedep.$_{10}$ = 78—80°, d_{20} = 0,953, n_D = 1,49856, deren **Pikrat** $C_9H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzp. 192°, beim Vermischen der Komponenten in absolut ätherischer Lösung ausfällt.

Keton $C_9H_{12}O$ **(Methyl-bicyclo-[1, 2, 3]-octenon)**

```
            CH
          /  |  \
      OC     |    CH2
     /       |     |
  HC         CH2   |
     \\      |
       C     |    CH2
      / \    |   /
   CH3     CH
```

Siedep.$_{10}$ = 104—105°, d_{20} = 1,029, n_D = 1,51390, entsteht bei der Kondensation des Santendiketons beim Erhitzen desselben im Rohr mit seinem doppelten Gewichte an konz. alkohol. Ammoniak zwei Stunden hindurch[2]).

Methylketosäure $C_8H_{12}O_3$

```
            CH
          /  |  \
    HOOC     |    CH2
            CH2
       CO         CH2
      /     \  |  /
   CH3        CH
```

Siedep.$_{10}$ = 173—175°, d_{20} = 1,150, n_D = 1,47936, durch Oxydation des Ketons $C_9H_{12}O$ mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. — **Semicarbazon der Methylketosäure** $C_8H_{12}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 182° (aus Alkohol).

cis-Cyclopentandicarbonsäure-1, 3 $C_7H_{10}O_4$

```
            CH
          /  |  \
    HOOC     |    CH2
            CH2|
    HOOC          CH2
        \   |   /
            CH
```

Schmelzp. 121°, **Anhydrid** $C_7H_8O_3$, Schmelzp. 160—161°; durch Oxydation der Methylketosäure mittels alkalischer Bromlösung.

Alkohol $C_9H_{16}O$ **(Methyl-bicyclo-[1, 2, 3]-octanol)**

```
             CH
           /  |  \
     HOHC     |    CH2
     /        |
  H2C         CH2
     \        |
      HC      |    CH2
     /   \    |   /
  CH3        CH
```

Siedep.$_9$ = 98—100°, d_{20} = 1,001, n_D = 1,49668. Durch Kondensation obigen Santendiketons mittels Na und absol. Alkohols, wobei gleichzeitig Reduktion des zuerst gebildeten

[1]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4595 [1907].

[2]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 869 [1908].

soeben beschriebenen Ketons $C_9H_{12}O$ eintritt[1]). — **Acetat** $C_{11}H_{18}O_2$ dieses Alkohols, Siedep.$_9$ = 104—106°, d_{20} = 1,011, n_D = 1,47151, entsteht durch Kochen desselben mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Natriumacetat. — Wird die OH-Gruppe des Alkohols durch Cl mittels PCl_5 ersetzt, so erhält man ein **Chlorid** $C_9H_{15}Cl$, Siedep.$_9$ = 82—84°, d_{20} = 1,019, n_D = 1,49097, das bei der Reduktion mittels Na und absol. Alkohols führt zu dem

Kohlenwasserstoff C_9H_{16} **(Methyl-bicyclo-[1, 2, 3]-octan)**

```
              CH
        H2C/     \CH2
       /      |     |
  H2C<       CH2    |
       \      |     |
        HC\   |   /CH2
       /    \ | /
    CH3       CH
```

Siedep. = 149—151°, d_{20} = 0,875, n_D = 1,46900.

Keton $C_9H_{14}O$ **(Methyl-bicyclo-[1, 2, 3]-octanon)**, Siedep.$_9$ = 91—94°, d_{20} = 1,002, n_D = 1,48950, ist das zu dem eben besprochenen Alkohol $C_9H_{16}O$ gehörige Keton und entsteht auch aus ihm durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessiglösung. — **Semicarbazon des Ketons** $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 214° (aus Methylalkohol), fällt beim Vermischen der Reagenzien in Alkohollösung aus. — **Oxim des Ketons** $C_9H_{14} : NOH$, Siedep.$_{10}$ = 132—135°, d_{20} = 1,051, n_D = 1,52058, geht bei der Reduktion mit Na und Alkohol über in das

Amin $C_9H_{15} \cdot NH_2$ **(Methyl-bicyclo-[1, 2, 3]-aminooctan)**

```
                   CH
        H2N · HC/     \CH2
               /   |     |
         H2C<     CH2    |
               \   |     |
             HC\   |   /CH2
            /    \ | /
         CH3       CH
```

Siedep.$_9$ = 76—77°, d_{20} = 0,940, n_D = 1,49097. — **Pikrat des Amins** $C_9H_{15} \cdot NH_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzp. 206°, fällt beim Zusammenbringen der Komponenten in absol. Äther aus. — Die **Oxymethylenverbindung des Ketons** $C_9H_{12}O : CHOH$, Siedep.$_{11}$ = 114 bis 116°, d_{20} = 1,098, n_D = 1,5263, wird aus dem Keton durch Einwirkung von Na und Isoamylformiat in der Kälte dargestellt; sie gibt mit Ferrichloridlösung intensiv violette Färbung.

trans-Cyclopentandicarbonsäure-1, 3 $C_7H_{10}O_4$

```
                CH
      HOOC/   |   \CH2
             CH2    |
      HOOC\   |   /CH2
            \ | /
              CH
```

Schmelzp. 86°, entsteht bei direkter Oxydation obigen Santendiketons mit überschüssiger alkalischer Bromlösung. — Der **Dimethylester** $C_5H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Siedep.$_9$ = 118—120°, n_D = 1,4576, d_{20} = 1,137, durch Einleiten von HCl-Gas in methylalkoholische Lösung der Säure[2]).

Santenhydrochlorid $C_9H_{15}Cl$, Schmelzp. 80—81°, durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs unter guter Kühlung[3]).

---

[1]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4846 [1907].

[2]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 385 [1908].

[3]) Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 366 [1900]. — Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4922 [1907].

Santentribromid $C_9H_{13}Br_3$, Schmelzp. 62—63°, beim langsamen Versetzen einer Lösung von Santen in Chloroform mit Brom.

π-Norborneol (Santenol) $C_9H_{16}O$

```
              CH
           /  |  \
       H2C    |    CH2
        |  H—C—CH3
       H2C         CHOH
           \      /
              C
              |
             CH3
```

Siedep.$_9$ = 87—88°, Schmelzp. 68—70° (aus Petroläther); durch Verseifen des π-Norborneolformiats mit alkoh. Kalilauge[1]) oder durch Verseifen des Santenolacetats[2]). — **π-Norborneolformiat** $C_{10}H_{16}O_2$, Siedep.$_9$ = 82—84°, d_{20} = 1,010, n_D = 1,46559, durch Kochen von Santen mit der doppelten Menge Ameisensäure $^1/_2$ Stunde lang oder durch Kochen von Teresantalsäure mit der dreifachen Menge Ameisensäure $^3/_4$ Stunden lang. — **π-Norborneolacetat** $C_{11}H_{18}O_2$, Siedep.$_9$ = 89—90,5°, Siedep. 215—219°, d_{20} = 0,987, n_D = 1,45962; durch Kochen von π-Norborneol mit Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde lang oder durch Anlagerung von Essigsäure an Santen nach der Methode von Bertram und Walbaum. — **π-Norborneolphenylurethan,** aus Santenol und Carbanil, schmilzt bei 61—62°. — Behandelt[3]) man π-Norborneol zum Ersatz der OH-Gruppe durch Cl mit PCl_5, so resultiert das

π-Norbornylchlorid $C_9H_{15}Cl$, Siedep.$_{10}$ = 72—73°, d_{20} = 1,010, n_D = 1,48422, Schmelzp. 59—61°, aus dem sich HCl mit alkohol. Kalilauge bereits in der Kälte abspalten läßt; der entstehende Kohlenwasserstoff „Norcampher" ist identisch mit Santen C_9H_{14}.

π-Norisoborneol $C_9H_{16}O$, Siedep.$_9$ = 88°, Schmelzp. 91—92°, sublimiert leicht, ev. stereoisomer dem Norborneol, wurde durch Reduktion des π-Norcamphers mit Natrium und Alkohol[4]) erhalten.

π-Norcampher $C_9H_{14}O$

```
              CH
           /      \
       H2C          CH2
        |  H—C—CH3  |
       H2C    |     CO
           \  |   /
              C
              |
             CH3
```

Siedep.$_9$ = 75—76°, d_{20} = 0,966, n_D = 1,46900, Pol. ∓0, entsteht bei der Oxydation des π-Norborneols mittels Chromsäure in Eisessiglösung[4]). — **Oxymethylenverbindung des π-Norcamphers** $C_7H_{12}\langle{}^{C:CHOH}_{CO}$, Siedep.$_9$ = 110—113°, d_{20} = 1,066, n_D = 1,50045, aus π-Norcampher in ätherischer Lösung mittels Na und Isoamylformiat[4]); sie färbt Eisenchloridlösung intensiv blauviolett. — **Benzylidenverbindung des π-Norcamphers** $C_7H_{12}\langle{}^{C:CH \cdot C_6H_5}_{CO}$, Siedep.$_{10}$ = 182—184°, d_{20} = 1,041, n_D = 1,57516, aus π-Norcampher, Benzaldehyd und Natrium[5]).

---

[1]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4467 [1907]; **41**, 129 [1908].
[2]) Aschan, Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft **40**, 4922 [1907].
[3]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 128 [1908].
[4]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4468 [1907].
[5]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 126 [1908].

π-Norcamphersäure $C_9H_{14}O_4$

```
            CH
          /    \
        /        \
   H2C              COOH
    |    H-C-CH3
   H2C              COOH
        \        /
          \    /
            C
            |
           CH3
```

Schmelzp. 170—171°, durch Oxydation der Benzylidenverbindung des π-Norcamphers mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung[1]). Da bei dieser Reaktion gleichzeitig Benzoesäure entsteht, muß das Säuregemisch durch Veresterung usw. getrennt werden.

π-Norcamphersäuredimethylester $C_{11}H_{18}O_4$, Siedep.$_9$ = 120—123°, d_{20} = 1,078, n_D = 1,46459, aus der freien Säure in methylalkoholischer Lösung und Einleiten von HCl-Gas[1]).

π-Norcamphersäureanhydrid $C_9H_{12}O_3$, Schmelzp. 107°, aus Säure durch Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde hindurch[1]).

π-Norcampheroxim C_9H_{14} : NOH, Siedep.$_9$ = 116—120°, d_{20} = 1,012, n_D = 1,49856, aus π-Norcampher und Hydroxylamin in neutraler, methylalkoholischer Lösung[1]).

π-Norbornylamin $C_9H_{17}N$, Siedep.$_{10}$ = 69°, d_{20} = 0,9163, n_D = 1,47642, erstarrt beim Abkühlen, durch Reduktion von π-Norcampheroxim in alkoholischer Lösung mittels Na. — **Pikrat,** Schmelzp. 208°, **Oxalat,** Schmelzp. 280°, **Chlorhydrat,** Schmelzp. 272°.

π-Norcampholensäure $C_9H_{14}O_2$

```
            CH
          / |  \
        /   |    \
   H2C      |      CH2
    |    H-C-CH3
   HC              COOH
      \
        \
            C
            |
           CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 132—134°, d_{20} = 1,014, n_D = 1,47936, durch Verseifung des π-Norcampholensäurenitrils mit der doppelten Menge KOH in alkoholischer Lösung während zweier Tage erhalten[2]).

π-Norcampholensäurenitril $C_9H_{13}N$, Siedep.$_9$ = 82—83°, d_{20} = 0,950, n_D = 1,47200, entsteht unter Wasserabspaltung aus dem π-Norcampheroxim durch Kochen desselben mit der siebenfachen Menge 25 proz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang[2]).

Santennitrosochlorid $C_9H_{14}NOCl$, Schmelzp. 109—110°, von blauer Färbung, geht in einigen Stunden in eine weiße Modifikation über; diese färbt sich wieder beim Erhitzen auf 80—90° und hat dann den Schmelzp. 110—111°[3]).

Santennitrosit, Schmelzp. 124—125° (aus Alkohol oder Petroläther)[3]); zu seiner Darstellung muß man gut kühlen und die konz. Salzsäure langsam zu der unteren wässerigen Nitritlösung hinzufügen.

---

[1]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 126 [1908].
[2]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 127 [1908].
[3]) Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 366 [1900]. — Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4921 [1907].

Myrcen.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{10}H_{16}.$$

(2, 6-Dimethyl-octatrien-2, 6 (9), 7.)

```
H3C   CH2              H3C   CH3
   \ //                   \ /
    C                      C
    |                      ||
   CH2                     CH
H2C   \CH2        und  H2C   \CH2
 HC     CH2             HC    CH2
    \ /                    \ /
     C                      C
     ||
    CH2                    CH2
```

(Es ist anzunehmen, daß beide Formen in der Natur vorkommen.)

Vorkommen: Im Bayöl[1]) (*Myrcia* und *Pimenta* spec.), im ätherischen Öl aus *Lippia citriodora*[2]). — Aus diesen Ölen wird das Myrcen durch fraktionierte Destillation, zuletzt über Na, isoliert.

Darstellung: Durch Erhitzen von Linalool mit Kaliumbisulfat[2]).

Eigenschaften: Siedep.$_{760}$ = 166°, d_{15} = 0,8013, n_D = 1,4700, optisch inaktiv[3]), Dispersion 2,24[4]).

Derivate: Dimyrcen $(C_{10}H_{16})_2$, Siedep.$_{13}$ = 160—200°, durch Erhitzen von Myrcen im Rohr auf 300° vier Stunden lang erhältlich.

Dimyrcennitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine benzolische Lösung des Dimyrcens; gelbe krystallinische Masse, die bei 163° unter Zersetzung schmilzt[5]).

Polymyrcen $(C_{10}H_{16})_x$, entsteht neben dem Dimyrcen beim Erhitzen von Myrcen auf 300° als zähe, in Benzol lösliche Masse.

Polymyrcennitrosit bildet eine krystallinische Masse vom Zersetzungspunkt 163°; es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine benzolische Lösung von Polymyrcen.

Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
   CH2
H3C   \CH2
 HC     CH2
    \ /
     C
     |
    CH3
```

Siedep.$_{761}$ = 166—168°, d_{15} = 0,7852, $n_{D_{17}}$ = 1,4514, optisch inaktiv; durch Reduktion des Myrcens[6]) oder des Ocimens[7]) mittels Na und Alkohol.

Dihydromyrcentetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4$, Schmelzp. 88°, aus Dihydromyrcen und Brom[7]).

Diketon $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Siedep.$_{23}$ = 102—106°, d_{20} = 0,9402, n_D = 1,4321, entsteht bei der Oxydation des Dihydromyrcens mittels Kaliumpermanganat usw. Als erstes Oxydationsprodukt tritt das

---

[1]) Mittmann, Archiv d. Pharmazie **227**, 529 [1889]. — Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau N. Y. **13**, 60 [1895].

[2]) Barbier, Compt. rend. **132**, 1048 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. III, **25**, 687 [1901].

[3]) Enklaar, Chem. Centralbl. **1907**, II, 679; vgl. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3122 [1901].

[4]) Enklaar, Receuil d. travaux chim. des Pays-Bas **27**, 422; Chem. Centralbl. **1909**, I, 373.

[5]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3264 [1902].

[6]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3126 [1901].

[7]) Enklaar, Receuil d. travaux chim. des Pays-Bas **26**, 157; Chem. Centralbl. **1907**, II, 680.

Ketoglykol $C_8H_{16}O_3 = \frac{HOH_2C}{H_3C}\!>\!COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ auf, welches weiter zum Diketon mit Bichromat und Schwefelsäure aboxydiert werden kann (Semmler).

Cyclodihydromyrcen $C_{10}H_{18}$, Siedep. 169—172°, $d_{20} = 0{,}828$, $n_D = 1{,}462$; durch Invertierung des Dihydromyrcens mit hydratisierenden Mitteln, wie Schwefelsäure (Semmler); ferner durch Destillation synthetisch gewonnener Methylcyclogeraniumsäure unter gewöhnlichem Druck[1]). Es nimmt nur zwei Atome Br auf.

Linalool $C_{10}H_{18}O$ (vgl. dieses) kann aus dem Myrcen gewonnen werden, wenn man das nach dem Bertramschen Verfahren mittels Eisessig-Schwefelsäure erhaltene Acetat verseift[2]). Das Phenylurethom des erhaltenen Alkohols schmolz bei 68°[3]).

Direkte Oxydation des Myrcens mit Kaliumpermanganat ergab

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Ocimen.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$.

(2, 6-Dimethyloctatrien-2, 5, 7.)

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ H_2C \quad CH_2 \\ HC \quad CH \\ \diagdown\!\!\diagup\!\!\!\diagup \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Vorkommen: Im Basilicumöl[4]) (*Ocimum basilicum* L.), im Estragonöl[5]) (*Artemisia dracunculus*). — Der Kohlenwasserstoff wird durch fraktionierte Destillation aus dem Öle gewonnen und durch Destillation über Na gereinigt.

Eigenschaften: $\text{Siedep.}_{21} = 73—74°$, $\text{Siedep.}_{30} = 81°$, $d_{15} = 0{,}831$, $n_D = 1{,}4861$ (Enklaar), $d_{15} = 0{,}801$, $d_{22} = 0{,}794$, $n_D = 1{,}4861$ (van Romburgh), optisch inaktiv, Dispersion 2,24.

Derivate: Dihydroocimen = Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$, $\text{Siedep.}_{30} = 75°$, $\text{Siedep.}_{760} = 166—168°$, $d_{15} = 0{,}7792$, $n_{D_{17}} = 1{,}4507$, $n_{D_{19}} = 1{,}4497$, entsteht durch Reduktion des Ocimens mittels Na und Alkohol (Enklaar).

Dihydroocimentetrabromid = Dihydromyrcentetrabromid, Schmelzp. 88°, aus Dihydroocimen und Brom (Enklaar).

Ocimenol $C_{10}H_{18}O$, entsteht bei der Hydratisierung von Ocimen nach dem Bertramschen Verfahren mittels Eisessig-Schwefelsäure; es ist nicht identisch mit dem nach demselben Verfahren aus Myrcen erhaltenen Alkohol, der wahrscheinlich Linalool ist. — **Ocimenolphenylurethan** schmilzt bei 72°.

Allo-Ocimen $C_{10}H_{16}$, $\text{Siedep.}_{30} = 81°$, $\text{Siedep.}_{750} = 188°$, $d_{15} = 0{,}8133$, $n_{D_{21}} = 1{,}5447$, dem Ocimen isomer, bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von Ocimen im CO_2-Strome. Bei der Reduktion erhält man Dihydroocimen (Enklaar).

---

[1]) Tiffeneau, Compt. rend. **146**, 1153 [1908].

[2]) Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau N. Y. **13**, 60 [1895]. — Barbier, Compt. rend. **132**, 1048 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. III, **25**, 687 [1901]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3122 [1901].

[3]) Enklaar, Chem. Centralbl. **1907**, II, 680.

[4]) van Romburgh, Over de aetherische olie uit Ocimum basilicum L., Amsterdam, **1900**, 446; Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1900**, **5**; **1901**, 10. — C. J. Enklaar, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **26**, 157; Chem. Centralbl. **1907**, II, 680.

[5]) Maurice Daufresne, Bulletins de Sciences Pharmacol. 15, **11** [1908].

2, 6-Dimethyloctan $C_{10}H_{22} = \frac{H_3C}{H_3C} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Siedep.$_{764}$ = 158—159°, $d_{15/4}$ = 0,7327, n_D = 1,4232, entsteht bei der Reduktion von Ocimen und Allo-Ocimen mittels Ni und Wasserstoff bei einer 130° nicht übersteigenden Temperatur[1]).

Ocimenozonid, bei der Oxydation von Ocimen mit Ozon erhalten, zerfällt bei der Zersetzung mittels H_2O in CO_2, **Methylglyoxal** $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$, **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, **Malonsäurealdehyd** $CH_2 \cdot (CHO)_2$, **Essigsäure** $CH_3 \cdot COOH$, **Malonsäure** $CH_2 \cdot (COOH)_2$[2]).

Allo-Ocimenozonid zersetzt sich mit Wasser in CO_2, Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, **Brenztraubensäure** $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$[2]).

Dihydroocimenozonid zerfällt mit Wasser in Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und **Laevulinsäure** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$[2]).

Terpen $C_{10}H_{16}$ im Hopfenöl[3]) (*Humulus lupulus* L.), Siedep.$_{33}$ = 74—75°, Siedep.$_{774}$ = 166—168°, $d_{15/15}$ = 0,8046, $d_{0/20}$ = 0,8020, optisch inaktiv, ist in seiner Konstitution nicht genau erforscht[3]); ev. ist es identisch mit Myrcen oder Ocimen, da es auf Grund seiner Molekularrefraktion drei doppelte Bindungen enthält.

Terpen $C_{10}H_{16}$ im Harze des indischen Hanfes[4]) (*Cannabis indica*), Siedep. 170—175°, $d_{17/4}$ = 0,819, optisch aktiv (linksdrehend), gehört vielleicht zu der Klasse der olefinischen Terpene.

Terpen $C_{10}H_{16}$ im Sassafrasblätteröl[5]) (*Sassafras officinalis* Nees) ist in seinen Eigenschaften dem Myrcen sehr ähnlich, vielleicht mit ihm identisch.

Terpen $C_{10}H_{16}$ aus Smyrnaer Origanumöl[6]) (*Origanum* spec.), Siedep. ca. 155—163°, d_{15} = 0,826, α_D = —3° 28′, ist eventuell identisch mit Myrcen.

Terpen $C_{10}H_{16}$ aus Rosmarinöl[7]) (*Rosmarinus officinalis* L.) gehört ev. in die Klasse der olefinischen Terpene.

Limonen = $\Delta^{1,8(9)}$-p-Menthadien.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$.

(Dipenten = i-Limonen.)

```
H3C    CH2
   \  //
    C
    |
    CH
 H2C/ \CH2
 H2C\ //CH
    C
    |
    CH3
```

Synonyma: Citren, Hesperiden, Carven, Camphen, Isoterpen, Terpilen.

1) Enklaar, Chem. Weekblad **4**, 322; Chem. Centralbl. **1907**, II, 56; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2083 [1908].
2) Enklaar, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **27**, 422; Chem. Centralbl. **1909**, I, 373.
3) Chapman, Chem. News **68**, 97; Chem. Centralbl. **1893**, II, 650; Journ. Chem. Soc. **67**, 54, 780 [1895]; **83**, 505 [1903]; Pharmaz. Review **21**, 155 [1903]; Proc. Chem. Soc. **19**, 72 [1903].
4) Wood, Spivey u. Easterfield, Journ. Chem. Soc. **69**, 539 [1896].
5) Power u. Kleber, Chem. Centralbl. **1877**, II, 42.
6) Rochleder, Journ. f. prakt. Chemie **64**, 29 [1855]. — Jahns, Archiv d. Pharmazie **215**, 1 [1879]. — Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 182 [1895].
7) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 585 [1897].

Vorkommen: Als d-Limonen: im ätherischen Öle von *Pinus serotina*[1]), im Cedernblätteröl[2]) (*Juniperus virginiana*), Gingergrasöl[3]) (*Andropogon* spec.), Campheröl[4]) (*Laurus camphora* L.), im Öl aus *Pittosporum undulatum*[5]), im Manilaelemiharzöl[6]) (*Canarium* spec.), Citronenöl[7]) (*Citrus Limonum* Risso), im süßen und bitteren Pomeranzenschalenöl[8]) (*Citrus* spec.), Bergamottöl[7]) (*Citrus Bergamia* Risso), Cedroöl[9]) (*Citrus medica* Risso), westindischen und italienischen Limettöl[10]), Mandarinenöl[11]) (*Citrus madurensis* Loureiro), süßen Orangenblütenöl[12]) (*Citrus* spec.), Petitgrainöl[13]) (*Citrus bigaradia* Risso), Buccoblätteröl[14]) (*Barosma* spec.), Myrrhenöl[15]) (*Myrrha electa*), Kümmelöl[16]) (*Carum carvi* L.), mazedonischen Fenchelöl[17]) (*Foeniculum vulgare*), Dillöl[18]) (*Anethum graveolens* L.), Sellerieöl[19]) (*Apium graveolens* L.), im russischen Pfefferminzöl[20]) (*Mentha* spec.), Erigeronöl[21]) (*Erigeron canadensis* L.), Kuromojiöl[22]) (*Lindera sericea* Bl.), Massoyrindenöl[23]) (*Massoia aromatica*).

Als l-Limonen: im Edeltannen- und Templinöl[24]) (*Abies pectinata*), Citronellöl[25]) (*Andropogon nardus*), Samenöl von *Monodora myristica* Dunal[26]), Boldoblätteröl[27]) (*Peumus boldus* L.), Cascarillrindenöl[28]) (*Croton eluteria* Bennet), Grünminzöl[29]) (*Mentha viridis* L.), russischen Krauseminzöl[30]) (*Mentha* spec.), im russischen Pfefferminzöl[31]) (*Mentha* spec.), amerikanischen Pfefferminzöl[32]) (*Mentha piperita*), Poleiöl[33]) (*Mentha pulegium* L.), Eisenrindenöl[34]) (*Eucalyptus Staigeriana* F. v. M.).

Als Dipenten (i-Limonen): im Kienöl[35]) (*Pinus silvestris*), Fichten- und Rottannennadelöl[36]) (*Picea excelsa* Lk.), Lemongrasöl[37]) (*Andropogon citratus* D. C.), Citronellöl[38])

---

1) Herty u. Dickson, Journ. Chem. Soc. **90**, 872; Chem. Centralbl. **1908**, II, 323.
2) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 14.
3) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 52; Oktober **1904**, 41.
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 23.
5) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **89**, 1083 [1906].
6) Clover, Amer. chem. Journ. **39**, 613 [1908]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1793; **1908**, II, 61.
7) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 290 [1885].
8) Whrigt u. Piesse, Chem. News **24**, 147 [1871]. — Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 289 [1885]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 26. — Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 523 [1900].
9) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 290 [1885].
10) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].
11) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 583 [1897].
12) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 278 [1902].
13) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1186 [1892].
14) Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chemie II, **63**, 49 [1901].
15) Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 412 [1906].
16) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 291 [1885].
17) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 741.
18) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 292 [1885].
19) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 35.
20) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 927 [1906].
21) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2854 [1882]. — Power, Pharmaz. Rundschau, N. Y. **5**, 201 [1887].
22) Kwasnik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 81 [1891]; Archiv d. Pharmazie **230**, 265 [1892].
23) Wallach, Annalen d. Chemie **258**, 340 [1890].
24) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 291 [1894]. — Wallach, Annalen d. Chemie **246**, 222 [1888].
25) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 12.
26) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **14**, 24 [1904].
27) Tardy, Journ. Pharm. Chim. VI, **19**, 132 [1904].
28) Thoms, Apoth.-Ztg. **14**, 562 [1899]. — Fendler, Archiv d. Pharmazie **238**, 671 [1900].
29) Power, New York **1894**, 33.
30) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 30.
31) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 927 [1906].
32) Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].
33) Tetry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 186 [1902].
34) Baker u. Smith, Pharmac. Journ. IV, **22**, 571.
35) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 245 [1885]; vgl. Aschan u. Hjelt, Chem.-Ztg. **18**, 1566, 1699, 1800 [1894].
36) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 293 [1893].
37) Stiehl, Journ. f. prakt. Chemie II, **58**, 51 [1898].
38) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 12.

(*Andropogon nardus*), Gingergrasöl[1]) (*Andropogon* spec.), Pfefferöl[2]) (*Piper nigrum* L.), Cubebenöl[3]) (*Piper cubeba* L.), Muskatnußöl[4]) (*Myristica officinalis* L.), Campheröl[5]) (*Laurus camphora* L.), Kuromojiöl[6]) (*Lindera sericea* Bl.), Massoyrindenöl[7]), Apopinöl[8]), Mandarinenöl[9]) (*Citrus madurensis* Loureiro), Orangenblütenöl[10]), Petitgrainöl[11]), Öl der Wartarafrüchte[12]) (*Xanthoxylum* spec.), Buccoblätteröl[13]) (*Barosma* spec.), Weihrauchöl[14]), Elemiöl[15]), Myrtenöl[16]) (*Myrtus communis* L.), Fenchelöl[17]) (*Foeniculum vulgare*), Öl aus *Thymus capitatus* Lk.[18]), Poleiöl[19]) (*Mentha pulegium* L.), im russischen Pfefferminzöl[20]) (*Mentha piperita* L.), deutschen Krauseminzöl[21]) (*Mentha* spec.), Kessowurzelöl[22]) (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.), Goldrutenöl[23]) (*Solidago canadensis* L.). — Aus den Ölen ist das Limonen durch fraktionierte Destillation zu gewinnen. Im Pomeranzenschalen-, Kümmel- und Erigeronöl besteht die Hauptmenge aus d-Limonen, im Edeltannennadel- und Templinöl aus l-Limonen. Die Reinigung von ev. noch beigemengten sauerstoffhaltigen Verbindungen kann durch Destillation über metallischem Kalium und Natrium geschehen. In völlig reinem Zustande ist Limonen dadurch zu erhalten, daß man das krystallisierte Tetrabromid herstellt und aus diesem den Kohlenwasserstoff regeneriert.

Darstellung: Aus Terpineol durch Wasserabspaltung[24]), durch trockne Destillation der Salzsäureverbindung des Oxyds Cineol[25]), bei der trocknen Destillation des Kautschuks[26]), durch Kondensation des Isoprens[27]).

Eigenschaften: Siedep. 175—176°, $d_{20} = 0,843$, $n_D = 1,4746$, $[\alpha]_D = +123° 40'$ (aus Kümmelöl), $\alpha_D = +125° 36'$ (100 mm Rohr), (synthetisch aus Limonentetrabromid), $[\alpha]_D = -106°$ (aus dem Öl von *Pinus silvestris*)[28]). Das Dipenten zeigt stets einen etwas höheren Siedepunkt (Siedep. = 177—178°), das ev. durch Verunreinigung mit anderen Terpenen herrührt[29]).

Verhalten des Limonens im Organismus: Limonen erleidet im Tierkörper neben einer Hydroxylierung wahrscheinlich eine Oxydation der CH_3- zur COOH-Gruppe. Die freie Alkoholgruppe ermöglicht eine Paarung mit Glykuronsäure.[30]).

---

1) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 52; Oktober **1904**, 41.
2) Eberhardt, Archiv d. Pharmazie **225**, 515 [1887].
3) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 78 [1887].
4) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1803 [1890]; **24**, 3818 [1891]. — Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1908].
5) Lallemand, Annalen d. Chemie **114**, 196 [1860]; — Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 296 [1885].
6) Kwasnik, Archiv d. Pharmazie **230**, 265 [1892].
7) Wallach, Annalen d. Chemie **258**, 340 [1890].
8) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 9.
9) de Luca, Compt. rend. **45**, 904 [1857].
10) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60.
11) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.
12) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1900**, 50.
13) Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chemie II, **63**, 49 [1901].
14) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 100 [1889].
15) Wallach, Annalen d. Chemie **246**, 233 [1888]; **252**, 102 [1889].
16) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1889**, 29.
17) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1890**, 20.
18) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1889**, 56.
19) Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 186 [1902].
20) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 927 [1906].
21) Berichte der Firma Haensel. Oktober **1906** bis März **1907**.
22) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 18 [1849].
23) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 57; **1897**, 53.
24) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 225 [1885]; **275**, 104 [1893]; **291**, 361 [1896].
25) Wallach u. Brass, Annalen d. Chemie **225**, 298 [1884].
26) Bouchardat, Annalen d. Chemie **27**, 30 [1838].
27) Bouchardat, Bulletin de la Soc. chim. II, **24**, 112 [1875]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 904, 1197 [1875].
28) Vgl. über physik. Daten auch Brühl, Journ. Chem. Soc. **91**, 120 [1907].
29) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 239 301 [1885]; **239**, 12 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 600 [1907]; vgl. hierzu Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4427, [1906].
30) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 458 [1902].

Derivate: Tetrahydrolimonen $C_{10}H_{20}$. Siedep. 169—170°, $d_{0\,4} = 0{,}8132$; durch Reduktion mit H beim Durchleiten durch eine mit Nickel beschickte Röhre unter Erhitzen auf 250°[1]).

Dihydrolimonen $C_{10}H_{18}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
   CH3
```

Siedep. 173—174°, $d_{20} = 0{,}829$, $n_D = 1{,}463$, Pol. +40°; entsteht bei der Reduktion des Limonenmonohydrochlorids mit Na und Alkohol[2]); ferner aus Limonenmonohydrochlorid mit Magnesiumjodmethyl das **Hydrochlorlimonenmagnesiumchlorid** und Zersetzen dieser Verbindung mit Wasser oder mit Benzaldehyd[3]); letztere Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_{17}MgCl + C_6H_5CHO = C_{10}H_{18} + C_6H_5COMgCl.$$

d- und l-Limonentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$

```
H3C   CH2Br
   \ /
   CBr
    |
   CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CHBr
   CBr
    |
   CH3
```

Schmelzp. 104—105°, optische Aktivität im Sinne des Ausgangsmaterials; entsteht beim Zusatze von Brom zu einer Auflösung von Limonen in Eisessig[4]). — Aus dem Tetrabromid kann, wie oben angegeben wurde, optisch aktives Limonen in reinem Zustande gewonnen werden[5]).

Dipententetrabromid, Schmelzp. 126°; ist dem Limonentetrabromid gleich zusammengesetzt und entsteht wie dieses bei Verwendung von Dipenten, oder beim Vermischen der beiden optisch aktiven Tetrabromide, ferner aus dem Cineoldibromid[6]) und aus Terpineol vom Schmelzp. 35°[7]).

Gebromter Carveolmethyläther $C_{10}H_{14}Br \cdot OCH_3$

```
BrH2C   CH2
     \ //
      C
      |
     CH
 H2C/ \CH2
  HC\\ /CH · OCH3
      C
      |
     CH3
```

[1]) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **132**, 1256 [1901].

[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1035 [1903]; vgl. Hell u. Ritter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2612 [1884].

[3]) Raymond F. Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 49; Chem. Centralbl. **1908**, II, 795.

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 3 [1887]; **252**, 145 [1889]; **264**, 14 [1891]; **281**, 137 [1894]; über weitere Darstellungsweisen vgl. v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 448 [1894]. — Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 646 [1894]. — Godlewsky, Chem.-Ztg. **22**, 827.

[5]) Roshanowitsch, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241.

[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **225**, 304 [1884]; **227**, 280 [1885].

[7]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 439 [1894].

Siedep.$_{14}$ = 137—140°, d_{18} = 1,251, n_D = 1,51963; durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Limonentetrabromid[1]). Aus ihm erhält man mit 50proz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure Dipententetrabromid zurück.

Carveolmethyläther $C_{10}H_{15} \cdot OCH_3$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
HC|    |CH · OCH3
   \\ /
    C
    |
    CH3
```

Siedep. 210—212°, d_{18} = 0,9065, n_D = 1,47586; bildet sich bei der Reduktion des gebromten Carveolmethyläthers mittels Na und Alkohol. — Er läßt sich mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Carvon (vgl. dieses) oxydieren[1]).

Limonenmonohydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot HCl$

```
H3C   CH3
   \ /
   CCl
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C|   //CH
   \ //
    C
    |
    CH3
```

Siedep.$_{11-12}$ = 97—98°, $d_{17,8}$ = 0,973, $[\alpha]_D$ = +39,5° (aus d-Limonen); d_{16} = 0,982, $[\alpha]_D$ = —40,0° (aus l-Limonen); entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung des Limonens in Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit[2]).

Limonendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$

```
H3C   CH3
   \ /
   CCl
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C|   |CH2
   \  /
   CCl
    |
    CH3
```

Schmelzp. 50°, Siedep.$_{10}$ = 118—120°, optisch inaktiv; es entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in Limonen ohne Ausschluß von Feuchtigkeit[3]), ferner aus Pinen[4]), Campher[5]), den Terpineolen vom Schmelzp. 35° und Schmelzp. 32°[6]), aus Cineol[7]) usw. durch Einwirkung von Salzsäure auf diese. — Ein dem beschriebenen **isomeres Limonendihydrochlorid** $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, Schmelzp. 25°, entsteht durch Einwirkung von HCl-Gas bei niederer Temperatur auf Cineol[8]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **281**, 127, 131 [1894].

[2]) Wallach u. Kremers, Annalen d. Chemie **270**, 188 [1892]; vgl. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2189 [1895].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 294 [1885]; **245**, 267 [1888]; **270**, 198 Anm. [1892].

[4]) Berthelot, Jahresbericht d. Chemie **1852**, 622.

[5]) Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 109 [1903].

[6]) Deville, Annalen d. Chemie **71**, 351 [1849]. — Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2355 [1879]; **20**, 1956 [1887].

[7]) Hell u. Ritter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1977 (1884].

[8]) Barbier u. Grignard, Compt. rend. **145**, 255 [1907[.

Die Isomerie beruht auf der Stellung der CH_3- und C_3H_6Cl-Gruppe zu dem Cl-Atom-1 nach Art folgender Formelbilder:

```
H3C   CH3          H3C   CH3
   \ /                \ /
   CCl  H           H   CCl

     C                   C
 H2C/ \CH2          H2C/ \CH2
 H2C\ /CH2          H2C\ /CH2
     C                   C
 Cl/   \CH3         Cl/   \CH3
   cis-Form           trans-Form
```

Menthandicarbonsäure-1, 8 $C_{12}H_{20}O_4$

```
 H3C   CH3
    \ /
     C · COOH
     |
     CH
 H2C/ \CH2
 H2C\ /CH2
     C · COOH
     |
     CH3
```

Schmelzp. 192° (cis-Form), Schmelzp. 174—175° (trans-Form); entsteht aus Dipentendihydrochlorid, Mg und Bromalkyl und Behandlung der entstandenen Organomagnesiumverbindung mit CO_2 [1]).

Menthandicarbonsäure-1, 8-anhydrid $C_{10}H_{18}(CO)_2O$, Schmelzp. 145—148°; durch Kochen der cis-Menthandicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid[1]).

Limonenmonohydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot HBr$, entsteht wie die entsprechende Cl-Verbindung und ist ihr analog zusammengesetzt.

Limonendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$, Schmelzp. 64° (trans-Verb., stabil), Schmelzp. 38—40° (cis-Verb., labil); erstere entsteht durch Einleiten von HBr-Gas in eine Auflösung von Limonen in Eisessig[2]), letztere durch Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoffsäure zu Cineol, das im gleichen Volumen Eisessig gelöst ist[3]).

Limonentribromid $C_{10}H_{17}Br_3$

```
 H3C   CH3
    \ /
     CBr
     |
     CBr
 H2C/ \CH2
 H2C\ /CH2
     CBr
     |
     CH3
```

Schmelzp. 110°; wurde durch Einwirkung von Brom auf eben beschriebenes Limonendihydrobromid erhalten[4]). Mit alkoholischem Kali spaltet das Tribromid Bromwasserstoff ab und geht in einen dem Cymol isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ über, der seinerseits ein **Tetrabromid** $C_{10}H_{14}Br_4$ vom Schmelzp. 154—155° liefert.

Limonendihydrojodid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HJ$, Schmelzp. 77° (rhombisch) und 81° (monoklin) als trans-Form, Schmelzp. unterhalb 50° als cis-Form; erstere entsteht aus Limonen und HJ[5]), sowie aus Cineol[6]), Terpinhydrat und Terpineol[7]) bei Einwirkung von Jodphosphor

[1]) Barbier u. Grignard, Compt. rend. **145**, 255 [1907].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 10 [1887].
[3]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2863 [1892].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **264**, 24 [1891].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 9 [1887].
[6]) Wallach u. Brass, Annalen d. Chemie **225**, 300 [1884]. — Hell u. Ritter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2611 [1884].
[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 247, 265 [1885].

und Jod; letztere bildet sich hauptsächlich bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Terpin[1]).

Limonetrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$

```
H3C   CH2OH
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CHOH
   COH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 191,5—192°; entsteht neben flüssigen Produkten gleicher Zusammensetzung bei der Oxydation von Limonen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung[2]).

Diketosäure $C_9H_{14}O_4$

```
H3C
   \
    CO
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\  COOH
    CO
    |
    CH3
```

und **Tricarbonsäure** $C_7H_{10}O_6$

```
   COOH
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\  COOH
   COOH
```

wahrscheinlich von nebenstehender Konstitution, die aber nicht bewiesen ist, sind die weiteren Oxydationsprodukte des Limonetrits mit Kaliumpermanganat und alkalischer Bromlösung[3]).

Oxyterpenylsäure $C_8H_{12}O_5$

```
HOH2C   CH3
     \ /
      C
      |
      CH
  H2C/ \CH     O
  HOOC  CO
```

Schmelzp. 174,5°, wurde ebenfalls als Oxydationsprodukt des Limonens mit Kaliumpermanganat erhalten[4]).

Limonenol $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
 HC\\ /CHOH
    C
    |
    CH3
```

[1]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3072 [1893]; Annalen d. Chemie **281**, 143 [1894].

[2]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2315 [1890].

[3]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2137 [1895].

[4]) Godlewsky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241.

Siedep.$_{15}$ = 135°, d_{18} = 0,9669, n_D = 1,497, $\alpha_{D_{17}}$ = + 19° 21′; es entsteht beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in mit Kältemischung gekühltes Limonen[1]). Das Reaktionsprodukt wird mit Soda neutralisiert und durch Destillation im Wasserdampfstrome gereinigt (nebenstehende Formel gilt nicht als völlig bewiesen).

Limonenon $C_{10}H_{14}O$, d_{20} = 0,9606, n_D = 1,487, $\alpha_{D_{17}}$ = + 16° 4′; wird durch Oxydation des Limonenols mittels Chromsäure erhalten[1]).

d-Limonenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16} \cdot NOCl)_2$

```
H3C   CH2                  H2C   CH3
   \ //                       \\ /
    C                          C
    |                          |
    CH                         CH
H2C/ \CH2                  H2C/ \CH2
H2C\ /CH — N — O — HC\ /CH2
    CCl    |               CCl
    |      NO              |
    CH3                    CH3
```

existiert in zwei physikalisch isomeren Formen: **α-Mod.** hat Schmelzp. 103—104°, $[\alpha]_D$ = + 304,05°, **β-Mod.** hat Schmelzp. 104—105°; sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in kaltem Chloroform, in dem die β-Mod. ziemlich unlöslich ist; aus ihrer Lösung wird die α-Mod. durch Methylalkohol wieder gefällt. Die Bisnitrosochloride entstehen durch Einwirkung von Amylnitrit[2]) oder besser Äthylnitrit[3]) auf in Eisessig gelöstes d-Limonen.

l-Limonenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16} \cdot NOCl)_2$, Schmelzp. 103—104°, $[\alpha]_D$ = — 273,4° (**α-Mod.**), Schmelzp. 100° (**β-Mod.**); entsteht wie die optische Antipode und ist ebenso konstituiert[4]).

i-Limonenbisnitrosochlorid (Dipentenbisnitrosochlorid) $(C_{10}H_{16} \cdot NOCl)_2$, Schmelzp. 103—104° (**α-Mod.**; für **β-Mod.** nicht bestimmt); in Chloroform leichter löslich wie die optisch aktiven Komponenten.

Nitrosolimonen (Carvoxim) $C_{10}H_{14} : NOH$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
 HC\ /C:NOH
    C
    |
    CH3
```

Schmelzp. 72° (opt. aktiv), Schmelzp. 93° (inaktiv), entsteht aus dem Limonenbisnitrosochlorid durch Kochen mit Alkalien, indem hierbei das Doppelmolekül gesprengt und HCl abgespalten werden. Die α- und β-Modifikation gehen in gleicher Weise in Carvoxim über (vgl. Carvoxim unter Carvon)[5]).

Limonen-β-nitrosocyanid $C_{10}H_{15}CN : NOH$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ /C:NOH
    CCN
    |
    CH3
```

[1]) Genvresse, Compt. rend. **132**, 414 [1901]; vgl. Semmler, Die ätherischen Öle **2**, 353 [1906].

[2]) Tilden, Jahresbericht d. Chemie **1875**, 390; **1877**, 426; — Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 255, 267 [1888].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 109 [1889].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **246**, 224 [1888].

[5]) Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1729 [1885]. — Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 268 [1888]; **246**, 226 [1888].

Schmelzp. 90—91°, $\alpha_D = +$ oder $-165°$ (Benzollösung); entsteht bei Einwirkung von Cyankali auf Limonenbisnitrosochlorid[1]). Neben der β-Verbindung existiert noch eine flüssige α-Modifikation; beide liefern dasselbe **Benzoylderivat** $C_{17}H_{20}NO_2 \cdot CN$ vom Schmelzp. 107°.

Benzoyllimonennitrosochlorid $C_{17}H_{20}NO_2Cl$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
      |
H2C\ /C: NO · COC6H5
    CCl
    |
    CH3
```

Schmelzp. 109—110°, $[\alpha]_D = +101{,}75°$ bzw. $-101{,}84°$, Schmelzp. 90°, optisch inaktiv; entsteht aus dem α- und β-Limonenbisnitrosochlorid und Benzoylchlorid, indem man das Gemisch beider in absolut ätherischer Lösung 8—14 Tage sich selbst überläßt[2]). Durch Verseifen mit Natriumalkoholat erhält man aus der Benzoylverbindung Carvoxim, so daß obige Formel anzunehmen ist.

Limonenbisnitrosobromid $(C_{10}H_{16} \cdot NOBr)_2$, Schmelzp. 90,5°; entsteht analog dem Bisnitrosochlorid.

Limonenbisnitrosat $(C_{10}H_{16} \cdot N_2O_4)_2$

```
H3C   CH2                H2C   CH3
   \ //                     \\ /
    C                        C
    |                        |
    CH                       CH
H2C/ \CH2                H2C/ \CH2
                              |
H2C\ /CH — N — O — HC\ /CH2
    C · ONO2 |            C · ONO2
    |        NO           |
    CH3                   CH3
```

Schmelzp. 84° (aus Benzol), inaktiv; die aktiven Modifikationen sind bei gewöhnlicher Temperatur ölig, erstarren bei starker Winterkälte. Das Nitrosat entsteht beim Behandeln von Limonen und Amylnitrit in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,395, die man unter Eisкühlung hinzusetzt[4]).

Hydrochlorlimonenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{17}Cl \cdot NOCl)_2$

```
H3C   CH3                H3C   CH3
   \ /                      \ /
    CCl                      CCl
    |                        |
    CH                       CH
H2C/ \CH2                H2C/ \CH2
                              |
H2C\ /CH — N — O — HC\ /CH2
    CCl      |            CCl
    |        NO           |
    CH3                   CH3
```

Schmelzp. 113—114° bzw. Schmelzp. 109° (je nach der Darstellungsart). Es wird erhalten entweder, indem man ein Gemisch von Limonen und Amylnitrit in mit HCl-Gas gesättigten Eisessig einträgt, oder indem man die Bisnitrosochloridverbindung des Hydrochlorlimonens nach der gewöhnlichen Methode der Gewinnung der Bisnitrosochloride darstellt[5]). Bei Verwendung optisch aktiven Ausgangsmaterials ist das Reaktionsprodukt optisch aktiv, die inaktive Modifikation ist schwerer löslich wie die optisch aktiven.

---

[1]) Tilden u. Leach, Journ. Chem. Soc. **85**, 931 [1904].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **270**, 175 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1312 [1895].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 258 [1888].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 258, 270 [1888].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 257, 260 [1888]; **270**, 188 [1892].

Hydrochlorlimonenbisnitrosat $(C_{10}H_{17}Cl \cdot N_2O_4)_2$

```
H3C   CH3                    H3C   CH3
   \ /                          \ /
   CCl                          CCl
    |                            |
    CH                           CH
H2C/  \CH2                   H2C/  \CH2
H2C\  /CH — N — O — HC\  /CH2
    C·ONO2   |               C·ONO2
    |        |               |
    CH3      NO              CH3
```

Schmelzp. 108—109°; entsteht beim Eintragen von 60proz. Salpetersäure in eine Mischung von äquivalenten Teilen Limonenmonohydrochlorid und Amylnitrit[1]).

Limonennitrolanilide $C_{10}H_{15} \cdot NHC_6H_5 : NOH$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /C:NOH
    C·NHC6H5
    |
    CH3
```

Schmelzp. 112—113° (**α-Mod.**), Schmelzp. 153° (**β-Mod.**); zur Darstellung werden gleiche Mengen des Bisnitrosochlorids und Anilins in alkoholischer Lösung bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man einen Überschuß von konz. Salzsäure zu dem Reaktionsprodukt, wobei das Chlorhydrat der α-Base ausfällt. Die β-Verbindung, die als Salz in der Mutterlauge gelöst bleibt, kann durch Zusatz von Ammoniak ausgefällt werden. Sowohl aus α- wie aus β-Limonenbisnitrosochlorid entstehen beide Modifikationen der Nitrolanilide in gleicher Weise[2]). — **Dipenten-α-nitrolanilid,** Schmelzp. 125—126°, entsteht durch Vermischen der aktiven Modifikationen des α-Nitrolanilids; — **Dipenten-β-nitrolanilid,** Schmelzp. 149°, entsteht durch Vermischen der aktiven Modifikationen des β-Nitrolanilids.

Nitrosolimonen-α-nitrolanilid $C_{16}H_{21}O_2N_3$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /C:NOH
    C·N(NO)·C6H5
    |
    CH3
```

Schmelzp. 142°, und das **Nitrosolimonen-β-nitrolanilid** $C_{16}H_{21}O_2N_3$, Schmelzp. 136°, entstehen durch Behandlung der essigsauren bzw. salzsauren Lösungen des α- bzw. β-Nitrolanilids mit Natriumnitrit[3]). — **Nitrosodipenten-α-nitrolanilid,** Schmelzp. 147°, **Nitrosodipenten-β-nitrolanilid,** Schmelzp. 129°, entstehen durch Zusammenbringen der optisch aktiven Formen.

Limonennitrolpiperidide $C_{10}H_{15} \cdot NC_5H_{10} : NOH$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /C:NOH
    C·NC5H10
    |
    CH3
```

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 260 [1888]; vgl. Maissen, Gazetta chim. ital. **13**, 99 [1883].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 118 [1889]; **270**, 180 [1892].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **270**, 183 [1892].

Schmelzp. 94°, rhombisch (**α-Mod.**), Schmelzp. 110—111°, monoklin (**β-Mod.**). Die Piperidide werden dargestellt durch Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Limonenbisnitrosochlorid und Piperidin in alkoholischer Lösung. Die **β-Mod.** ist schwerer löslich und fällt aus, während die **α-Mod.** mit Wasser ausgefällt werden muß[1]). — **Dipenten-α-nitrolpiperidid,** Schmelzp. 154°, monoklin, und **Dipenten-β-nitrolpiperidid,** Schmelzp. 152°, entstehen durch Vereinigung der optisch aktiven Komponenten.

Limonennitrolbenzylamine $C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 : NOH$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /C:NOH
    C · NH · CH2 · C6H5
    |
    CH3
```

Schmelzp. 53° (**α-Mod.**; **β-Mod.** nicht in reinem Zustande isoliert); entstehen durch Erwärmen des Bisnitrosochlorids mit Benzylamin in alkoholischer Lösung[2]). — **Dipenten-α-nitrolbenzylamin,** Schmelzp. 109—110°, monoklin, bildet sich bei der Vereinigung gleicher Teile der entgegengesetzt drehenden α-Nitrolbenzylamine.

Hydrochlorlimonen-nitrolanilide $C_{10}H_{16}Cl \cdot NHC_6H_5 : NOH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CCl
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /C:NOH
    C · NH · C6H5
    |
    CH3
```

Schmelzp. 117—118 (optisch aktiv); die Darstellung geschieht durch Anlagerung von HCl an die ungesättigten Limonennitrolanilide oder in besserer Ausbeute und Reinheit durch Erwärmen von Hydrochlorlimonenbisnitrosat mit Anilin[3]). — **Hydrochlordipenten-nitrolanilid,** Schmelzp. 140—141°, kann durch Vereinigung der optisch aktiven Nitrolanilide gewonnen werden; es ist schwerer löslich wie die letzteren, so daß es bei der Darstellung der Anilide zuerst ausfällt, wenn racemisierte Verbindungen beigemengt waren[3]). Bei Einwirkung von Kalilauge auf das Hydrochlordipenten-nitrolanilid werden **2 Basen** erhalten, von denen die erstere den Schmelzp. 123—124°, die zweite den Schmelzp. 158° zeigt.

Hydrochlorlimonen-nitrol-p-toluidid $C_{10}H_{16}Cl \cdot NHC_6H_4CH_3 : NOH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CCl
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /C:NOH
    C · NHC6H4CH3
    |
    CH3
```

entsteht beim Erwärmen von Hydrochlorlimonenbisnitrosat und Toluidin in alkoholischer Lösung. — **Hydrochlor-dipenten-nitrol-p-toluidid,** Schmelzp. 145—146°, krystallisiert aus Äthylalkohol mit einem Mol. C_2H_5OH, zeigt dann den Schmelzp. 135°. Ohne Krystallalkohol wird es erhalten durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther[4]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 269 [1888]; **252**, 113 [1889].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 121 [1889].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 262 [1888]; **270**, 193 [1892].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 263 [1888].

Hydrochlorlimonen-nitrolbenzylamine $C_{10}H_{16}Cl \cdot NHCH_2C_6H_5 : NOH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CCl
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C|  /C : NOH
   \ /
    C · NH · CH2 · C6H5
    |
   CH3
```

Schmelzp. 103—104° (optisch aktiv), durch Erwärmen[1]) von Hydrochlorlimonenbisnitrosat mit Benzylamin in alkoholischer Lösung. — **Hydrochlordipenten-nitrolbenzylamin,** Schmelzp. 150°, entsteht durch Vereinigung der optisch aktiven Komponenten in warmer alkoholischer Lösung; es zeichnet sich durch schwerere Löslichkeit gegenüber den optisch aktiven Nitrolbenzylaminen aus.

Verbindung $C_{12}H_{22}ClO_2N$, Schmelzp. 114—115°, aus Hydrochlorlimonennitrosat und Dimethylanilin unter Erwärmen in äthylalkoholischer Lösung[2]).

Verbindung $C_{11}H_{20}ClO_2N$, Schmelzp. 139°, aus Hydrochlorlimonennitrosat und Dimethylanilin unter Erwärmen in methylalkoholischer Lösung[2]).

Alkohol $C_{11}H_{18}O$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\  /C · CH2OH (?)
    \//
     C
     |
    CH3
```

Siedep. 242—248°, $d_{20} = 0{,}9459$, hygroskopisch (optisch inaktiv), $d_{20} = 0{,}9568$ (optisch aktiv); er entsteht beim Erhitzen[3]) von Dipenten (bzw. Limonen) mit Paraformaldehyd und Alkohol während 12 Stunden im Rohr auf 190—195° (angegebene Formel ist nicht bewiesen, sondern nur als möglich angegeben[4]). — **Acetylverbindung des Alkohols** $C_{13}H_{20}O_2$ hat Siedep. 258—261° (optisch inaktiv), Siedep. 259—263° (optisch aktiv).

Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2\,(CCl_3COOH)$, Schmelzp. 104°, durch Einwirkung von Trichloressigsäure auf Limonen[5]).

Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, Siedep.$_{755}$ = 221—222°, dessen **Semicarbazon** $C_{10}H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ Blättchen vom Schmelzp. 156—157° bildet, und ein

Keton $C_9H_{12}O$, Siedep.$_{15}$ = 112—113°, dessen **Semicarbazon** $C_9H_{12} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bei 205° schmilzt, entstehen bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Limonen und Zersetzung des zuerst entstehenden **Additionsproduktes** $C_{10}H_{16}$, $2\,CrO_2Cl_2$ mit Wasser[6]).

p-Cymol $C_{10}H_{14}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
HC// \CH
HC\\  /CH
    \/
    C
    |
   CH3
```

Siedep. 175°, $d_{19} = 0{,}861$, $n_D = 1{,}4926$, ist das Reaktionsprodukt von konz. Schwefelsäure auf Limonen[7]).

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **270**, 192 [1892].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 265 [1888].
[3]) Kriewitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 59 [1899].
[4]) Semmler, Die ätherischen Öle **1906**, Bd. II, 371.
[5]) Reychler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 697 [1896].
[6]) George Gerald Henderson, Proc. Chem. Soc. **23**, 247; Journ. Chem. Soc. **91**, 1871 [1907].
[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **225**, 304 [1884].

Terpinolen = $\Delta^{1,4(8)}$-p-Menthadiën.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    C
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
    CH3
```

Vorkommen: Im Manilaelemiharzöl[1]) (*Canarium* spec.). — Die Isolierung aus dem Öl geschieht durch fraktionierte Destillation.

Darstellung: Bei der Wasserabspaltung aus Terpenalkoholen oder bei der HCl-Abspaltung aus Terpenhydrochloriden entstehen Terpengemische, die mehr oder weniger Terpinolen enthalten. Am reinsten erhält man das Terpinolen durch Einwirkung von Säuren auf Terpinhydrat[2]), Oxalsäure[3]) bzw. Ameisensäure[4]) auf Terpineol vom Schmelzp. 35° und Cineol; beim Kochen von Carvenen mit Säuren tritt ebenfalls Terpinolen auf[5]), so daß das Terpinolen gegen Säuren nicht so unbeständig zu sein scheint, wie man bisher angenommen hat. Limonentribromid geht bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung in Terpinolen über[6]); ebenso läßt sich Terpinolen aus dem Terpinolentetrabromid regenerieren, eine Methode, die zu dem reinsten Terpinolen führt[7]).

Eigenschaften: Siedep. ca. 184—188° (unter Polymerisation), $Siedep._{14} = 75°$, d_{20} = ca. 0,855, optisch inaktiv.

Derivate: Terpinolendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CBr
    |
   CBr
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
    CH3
```

Schmelzp. 69—70°, Prismen; entsteht beim Hinzufügen von 2 Atomen Brom zu einer Auflösung des Terpinolens in Alkohol-Äther.

Limonentribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ (vgl. dieses) entsteht aus dem Terpinolendibromid durch Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff zu der Lösung des Dibromids in Eisessig[8]). — Das Limonentribromid geht bei der Behandlung mit Zinkstaub in Eisessiglösung über in das

---

[1]) Clover, Philippine Journ. of sc. **2**, A. 1 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1794; Amer. chem. Journal **39**, 613; Chem. Centralbl. **1908**, II, 60.

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 283; **230**, 251 [1885]; vgl. Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1022 [1877].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 108 [1893]. — v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 448 [1894].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **291**, 361 [1896].

[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 522 [1909].

[6]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 443 [1894].

[7]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 448 [1894].

[8]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 448 [1894].

$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetat $C_{10}H_{17}OOCCH_3$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ‖
    C
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
  COOCCH3
    |
   CH3
```

Siedep.$_{17}$ = 110—120°; blaue **Nitrosochloridverbindung** hat Schmelzp. 82°. Aus diesem Acetat entsteht durch Verseifung das **Terpineol** $C_{10}H_{18}O$ vom Schmelzp. 69—70° (vgl. dieses).

Terpinolentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CBr
    |
   CBr
H2C/ \CH2
H2C\ /CHBr
   CBr
    |
   CH3
```

Schmelzp. 118°; es entsteht, wenn man Brom auf Terpinolen in alkoholischer, ätherischer oder Eisessiglösung einwirken läßt[1]), oder wenn man das Öl mit der gleichen Menge Amylalkohol und der doppelten Menge Äther mischt und die berechnete Menge Brom unter Abkühlen einträgt[2]).

Terpinolentetrabromid gibt bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ein Kohlenwasserstoffgemisch vom Siedep. 178—186°, in dem große Mengen Cymol nachgewiesen werden konnten[3]).

Läßt man auf Terpinolen Halogenwasserstoffsäuren einwirken, so entstehen die entsprechenden Limonenhydrohalogenide[4]).

Terpinen.

$C_{10}H_{16}$.

Unter „Terpinen" versteht man seit langem ein Kohlenwasserstoffgemisch, das durch Invertierung fast aller übrigen Terpene entsteht und den Siedepunkt ca. 178—181°, d_{20} = ca. 0,845, n_D = ca. 1,479—1,485 zeigt, außerdem aber ein Nitrit vom Schmelzp. 155° liefert. Ob man dieses „Terpinen" als einheitliche Verbindung auffassen durfte, oder ob man in ihm ein Gemisch mehrerer Terpene zu sehen hat, ist eine Streitfrage, die sich viele Jahre hindurchzieht. Schon mehrfach wurde die Vermutung ausgesprochen, daß in dem „Terpinen" ein Gemisch der beiden Terpene:

```
H3C   CH3              H3C   CH3
   \ /                    \ /
   CH                     CH
    |                      |
    C                      C
H2C/ \\CH        und   HC// \CH2
H2C\ //CH              H2C\ //CH
    C                      C
    |                      |
   CH3                    CH3
    I                      II
```

1) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 283 [1885]; **239**, 23 [1887].

2) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 447 [1894].

3) Wallach u. Kerkhoff, Annalen d. Chemie **275**, 110 [1893].

4) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 24 [1887]. — v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 447 [1894].

vorliegen könnte, eine Annahme, die durch die neuesten Untersuchungen außerordentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die Verbindung I ist von Semmler[1]) in ziemlich reinem Zustande dargestellt und als „Carvenen" beschrieben worden, nachdem ihre Gegenwart im „Terpinen" bereits von Wallach[2]) erwiesen war; gleichzeitig zeigte Wallach, daß die übrigen Anteile des „Terpinens" mit Wahrscheinlichkeit die Formel II haben, welches von Wallach als **γ-Terpinen** bezeichnet wird, eine Bezeichnung, der auch ich mich im folgenden anschließen will. Inwieweit das „Isocarvenen" Semmlers (vgl. später) mit γ-Terpinen identisch ist, kann hier nicht entschieden werden.

Im folgenden sollen Carvenen und γ-Terpinen der besseren Übersicht wegen getrennt behandelt werden. Nur in einigen Fällen steht es fest, welche Derivate, die bisher als solche des „Terpinens" beschrieben sind, sich von der ersteren oder der zweiten Verbindung ableiten. Besonders gilt dies z. B. nicht vom Nitrosit, das aus beiden Verbindungen in gleichguter Ausbeute erhalten zu werden scheint; es soll unter Carvenen Erwähnung finden, trotzdem soll aber nicht behauptet werden, daß es sich zweifellos von diesem ableitet, sondern nur, daß die Wahrscheinlichkeit für diese Annahme groß ist. Ein untrüglicher Beweis dafür ist ebensowenig wie in vielen anderen Fällen erbracht. Ich möchte an dieser Stelle noch besonders darauf hinweisen, daß die Darstellung des Nitrosits weder für die Anwesenheit eines Terpens der Formel I noch eines der Formel II spricht, sondern in beiden Fällen zu entstehen scheint; denn es ist sowohl aus einem Terpen mit dem Brechungsexponenten 1,4908, wie aus einem solchen mit 1,478, die mir beide voneinander ziemlich rein zu sein scheinen, erhalten worden und muß somit aus einem der beiden unter Invertierung sich bilden, die ja auch in Anbetracht der bei der Reaktion verwendeten Reagenzien sehr wohl möglich sein kann.

Carvenen.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
H2C/ \CH
H2C\ //CH
    C
    |
   CH3
```

Vorkommen: Ob Carvenen in der Natur vorkommt, ist zweifelhaft. Die unter dem Namen „Terpinen" in der Natur aufgefundenen Terpene haben wohl nicht den hohen Brechungsexponenten, der für Carvenen angegeben wird, können also, wenn überhaupt, nur verhältnismäßig wenig von dieser Verbindung enthalten, und diese ist dann wahrscheinlich dem γ-Terpinen nur in einigen Prozenten beigemengt.

Darstellung: Carvenon wird in Petroläther gelöst, die berechnete Menge PCl_5 hinzugegeben und das Ganze ca. 1 Stunde lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt; das entstandene Produkt ist Monochlorcarvenen. Dieses wird unter Vermeidung zu hoher Temperatur in alkoholischer Lösung mit Na versetzt, wodurch Ersatz des Cl-Atoms durch H eintritt, ohne daß gleichzeitig eine Reduktion des Moleküls stattfindet[3]). — Durch Destillation von Dihydrocarvylaminphosphat oder Carvenylaminphosphat, ferner aus dem Carvenylimin wurden Terpengemische erhalten[4]), die wahrscheinlich größere Mengen von Carvenen enthielten, wie man aus dem hohen Brechungsexponenten derselben schließen kann. Ein synthetisch aus o-Kresol dargestelltes „Terpinen" ist ebenfalls reich an Carvenen[5]).

---

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4474 [1908].
[2]) Annalen d. Chemie **362**, 293 [1908].
[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4477 [1908].
[4]) Harries u. Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2516 [1908].
[5]) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2424 [1909].

Derivate: **Δ^2-Tetrahydrocymol** $C_{10}H_{18}$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
     |
    CH
 H2C/ \CH
 H2C|  |CH
    \ /
    CH
     |
    CH3
```

Siedep.$_{12}$ = 55—56°, d_{20} = 0,824, n_D = 1,461; entsteht bei mehrfacher Reduktion von Carvenen mittels Natrium und Amylalkohol[1]).

Monochlorcarvenen $C_{10}H_{15}Cl$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
     |
     C
 H2C/ \\CH
 H2C|  |CCl
    \ //
     C
     |
    CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 95—98°, d_{20} = 0,994, n_D = 1,51700, entsteht aus Carvenon und PCl_5, wie oben beschrieben[2]).

Dimethylacetonylaceton $C_8H_{14}O_2$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
     |
    CO
 H2C/
 H2C|
    \
    CO
     |
    CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 82—86°, d_{20} = 0,95, n_D = 1,433; entsteht bei der Oxydation des Carvenens mittels Ozon und Zersetzung des dabei entstandenen Ozonids mit Wasser oder im Vakuum[3]).

α, α_1-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{18}O_6$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
     |
    COH
 H2C/ \COOH
 H2C|  COOH
    \ /
    COH
     |
    CH3
```

Schmelzp. 205—206° (optisch aktiv), Schmelzp. 188—189° (optisch inaktiv), ist das Oxydationsprodukt des Carvenens mittels Kaliumpermanganatlösung[4]).

---

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 526 [1909].

2) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4477 [1908]; vgl. Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2558 [1899].

3) F. W. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 527 [1909].

4) Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 293 [1908].

Terpinennitrit (Terpinenbisnitrosit) $(C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3)_2$

```
 H3C   CH3              H3C   CH3
    \ /                    \ /
    CH                     CH
    |                      |
    C                      C
H2C/ \\CH              HC//\CH2
H2C\  /CH — N — O — HC\  /CH2
    C · ONO |           C · ONO
    |       NO          |
    CH3                 CH3
```

Schmelzp. 155°, monosymmetrisch, optisch inaktiv, in Alkohol, Äther, Essigäther leichtlöslich, in Petroläther schwerlöslich; es läßt sich aus Aceton und aus kochender konz. Salzsäure umkrystallisieren, ohne eine Veränderung zu erfahren. Es soll an dieser Stelle nochmals hervorgehoben werden, daß die Konstitution des Nitrits nicht feststeht, sondern wegen der später zu erwähnenden glatten Überführung in Carvenon nur als möglich gelten kann. — Zur **Darstellung**[1]) des Nitrits wird „Terpinen" mit Eisessig vermischt und allmählich eine konz. wässerige Lösung von Natriumnitrit hinzugesetzt; nach 2 Tagen ist die Abscheidung des Nitrits erfolgt. Zur Beschleunigung der Reaktion regt man dieselbe durch Hinzufügen einiger Krystalle fertigen Nitrits an[2]). — Erörterungen über die Konstitution des Terpinennitrits, ob in ihm eine monomolekulare Isonitrosoverbindung oder eine wie oben angegeben bimolekulare Verbindung vorliegt, siehe in den Arbeiten[3]).

Terpinennitrolmethylamin $C_{11}H_{20}ON_2$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    C
H2C/ \\CH
H2C\  /C : NOH
    C · NHCH3
    |
    CH3
```

Schmelzp. 141°, Prismen; entsteht beim Kochen von Nitrit in alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen Methylamin[4]). — Das **Chlorhydrat der Base** $C_{11}H_{20}ON_2 \cdot HCl$ ist krystallinisch.

Terpinennitroldimethylamin $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{N(CH_3)_2}$, Schmelzp. 160—161°; Darstellung analog der des Monomethylamins[4]).

Terpinennitroläthylamin $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{NH \cdot C_2H_5}$, Schmelzp. 130—131°, etwas löslich in heißem Wasser, leichter in warmer verdünnter Natronlauge[4]). — Das **Chlorhydrat** ist krystallinisch. — Die **Nitrosoverbindung** $C_{12}H_{21}(NO)ON_2$ schmilzt bei 132—133°.

Terpinennitroldiäthylamin $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{N \cdot (C_2H_5)_2}$ hat Schmelzp. 117—118°; das Chlorhydrat ist ölig[4]).

Terpinennitrolamylamin $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{NH \cdot C_5H_{11}}$, Schmelzp. 118—119°, krystallisiert leichter wie die bisher besprochenen Nitrolaminbasen. — Das **Chlorhydrat** ist krystallinisch[4]).

Terpinennitrolpiperidin $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{N \cdot C_5H_{10}}$, Schmelzp. 153—154°[4]).

Terpinennitrolbenzylamin $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$, Schmelzp. 137°. — Das **Chlorhydrat** ist krystallinisch.

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 35 [1887]; vgl. Weber, Annalen d. Chemie **238**, 106 [1887].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 171 [1906].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **241**, 315 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1575 [1891]; Annalen d. Chemie **313**, 361 [1900]; **350**, 171 [1906]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 579 [1907]; Annalen d. Chemie **356**, 220 [1907]. — Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 175 [1888].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **241**, 316 [1887].

Terpinennitrolamin $C_{10}H_{15}\langle^{NOH}_{NH_2}$, Schmelzp. 116—118°, leicht zersetzlich, entsteht beim Hinzufügen einer konz. Ammoniaklösung zu einer Auflösung des Nitrits in der vierfachen Menge Alkohol. Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann wurde eine bei 146° schmelzende Dibenzoylverbindung erhalten[1]). — Das **Chlorhydrat der Base** ist krystallinisch, löslich in Wasser; beim Erhitzen desselben bildet sich eine naphtylaminartig riechende Base, die nach Wallach vielleicht mit der durch direkte Reduktion des Terpinennitrits erhaltenen Base identisch ist.

Terpinenbenzoyl-isonitrosit $C_{17}H_{20}O_4N_2$

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
      |
      C
 H2C /  \\ CH
 H2C \  / C:NO·COC6H5
      C·ONO
      |
      CH3
```

Schmelzp. 77—78° (aus Alkohol); durch Lösen von Terpinennitrit in der ca. zehnfachen Menge trockenen Äthers; nach Hinzufügen von Benzoylchlorid bleibt das Ganze mehrere Tage sich selbst überlassen, bis beim allmählichen Verdunsten des Äthers die Verbindung auskrystallisiert[2]). Aus der Benzoylverbindung entsteht mit konz. Schwefelsäure Terpinennitrit zurück[3]).

Durch Reduktion des Terpinennitrits mit Na und Alkohol wurde ein Keton $C_{10}H_{16}O$ erhalten, das sich als identisch mit Carvenon erwies[4]). Der Reaktionsverlauf ist bei Modifizierung der Bedingungen[5]) folgender:

```
                   H3C   CH3                                H3C   CH3
                      \ /                                      \ /
                      CH                                       CH
Terpinennitrit →      |                                        |
                      C                                        C
                 H2C /  \\ CH       durch Reduktion       H2C /  \\ CH      → Carvenon.
                 H2C \  / C:NOH   ------------------>     H2C \  / C:NOH
                      C·NHR       mit Zn in essigsaurer        CH
                      |                 Lösung                 |
                      CH3                                      CH3
           Terpinennitrolaminbase                        Carvenonoxim
```

An basischen Reduktionsprodukten ergab Terpinennitrit die Base

Tetrahydrocarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$ (vgl. dieses), deren **Acetylverbindung** $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot COCH_3$ den Schmelzp. 171° zeigte[5]), und eine

Base $C_{10}H_{19}O_2N$ vom Schmelzp. 88°[6]) bzw. 163—164°[5]).

Weitere **Basen,** deren Konstitution jedoch noch nicht aufgeklärt ist, entstehen bei der Einwirkung von siedender alkoholischer Kalilauge auf Terpinennitrit[7]).

Beim Kochen von Carvenen mit ca. 25 proz. alkoholischer Schwefelsäure[8]) wurde ein Terpen erhalten, das Semmler als **Isocarvenen** bezeichnet; es zeigt Siedep.$_{10}$ = 59—62°, $d_{20} = 0{,}845$, $n_D = 1{,}480$. Vielleicht liegt in ihm ein Gemisch von γ-Terpinen mit Terpinolen vor.

Die weiteren in der Literatur als Derivate des „Terpinens" beschriebenen Verbindungen sollen unter γ-Terpinen abgehandelt werden, von dem sie sich theoretisch ohne Schwierigkeiten ableiten lassen.

---

1) Werner, Inaug.-Diss. Bonn 1890. — Wallach, Annalen d. Chemie **241**, 320 [1887].

2) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 274 [1888].

3) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1576 [1891].

4) Wallach u. W. u. H. Laufer, Chem. Centralbl. **1898**, I, 572; Annalen d. Chemie **313**, 361 [1900].

5) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 176 [1906]; **356**, 220 [1907]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 582 [1907].

6) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 716 [1901].

7) Wallach u. Semmler, a. a. O. — Amenomiya, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2020, 2730 [1905].

8) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 523 [1909].

γ-Terpinen.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{10}H_{16}$$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ C \\ HC \diagup\!\!\!\diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup\!\!\!\diagup CH \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Vorkommen: Wenn in der Literatur das Vorkommen von „Terpinen" angegeben ist, so wird es sich gewöhnlich um γ-Terpinen handeln ev. mit einem mehr oder weniger hohen Gehalt an Carvenen.

Im Long Leaf Pine Oil[1]) (*Pinus palustris*), in Zittwersamenöl[2]) (*Curcuma Zedoaria*), im Ceylon Cardamomenöl[3]) (*Elettaria Cardamomum*), Manilaelemiharzöl[4]) (*Canarium* spec.), spanischen Dillkrautöl[5]) (*Anethum graveolens*), Majoranöl[6]) (*Origanum majorana*), im ätherischen Öl aus *Artemisia Cina*[7]).

Darstellung: Wie bereits erwähnt, bezeichnete man mit „Terpinen" seit langem das Invertierungsprodukt anderer Terpene mit Säuren, soweit aus ihm das Nitrosit vom Schmelzp. 155° gewonnen werden konnte. Man erhält es unter anderem durch Einwirkung von Mineralsäuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure, auf Terpinhydrat, Terpineol oder Pinen[8]), bei der HCl-Abspaltung aus dem Dipentendichlorhydrat mittels Anilin[9]), beim Kochen von Linalool mit Ameisensäure[10]), aus Geraniol und Ameisensäure[11]), aus Pinen und krystallisierter Arsensäure[12]), aus Terpinendihydrochlorid und Chinolin[13]).

Eigenschaften: Siedep. 179—181°, $d_{20} = 0{,}846$, $n_D = 1{,}480$, Pol. ∓ 0. Diese Daten sind Mittelwerte für die große Anzahl, welche gefunden wurde; da man fast in keinem Falle, in dem es sich um Kohlenwasserstoffe mit dem Brechungsexponenten ca. 1,480 handelte, wirklich auch nur annähernd ein einheitliches Terpen in Händen gehabt hat, schwanken die Angaben sehr untereinander.

Derivate: Dihydroterpinen $C_{10}H_{18}$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup\!\!\!\diagup CH \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

[1]) Teeple, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 412 [1908].
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 144.
[3]) Weber, Annalen d. Chemie **238**, 98 [1887].
[4]) Clover, Journ. Amer. Chem. **39**, 613; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1793; **1908**, II, 60.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 38.
[6]) Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 995 [1899].
[7]) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **22**, 876; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1516.
[8]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 257 [1885]; **239**, 33 [1887].
[9]) Tilden u. Williamson, Journ. Chem. Soc. **63**, 295 [1893].
[10]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 601 [1892].
[11]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 194 [1894]. — Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 244 [1899].
[12]) Genvresse, Compt. rend. **134**, 360 [1902].
[13]) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 141 [1906].

Siedep.$_9$ = 57—60°, d_{20} = 0,8184, n_D = 1,4566, optisch aktiv; es entsteht aus dem Sabinenmonohydrochlorid durch Reduktion mittels Na und Alkohol[1]).

Ketoaldehyd $C_{10}H_{18}O_2$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C    CHO
    \
    CO
    |
    CH3
```

Siedep.$_9$ = 119—125°, d_{20} = 0,9439, n_D = 1,44962; aus Dihydroterpinen durch Oxydation mittels Ozon[1]). — **Disemicarbazon** $C_{12}H_{24}O_2N_6$, Schmelzp. 183°. — Die zu dem Ketoaldehyd gehörige und aus ihm durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung leicht zu erhaltende

Methylketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ zeigt: Siedep.$_9$ = 174—180°, d_{20} = 1,019, n_D = 1,45662. — **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{18}O_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ hat Schmelzp. 102°[1]).

Dihydroterpinen-bisnitrosochlorid $(C_{10}H_{18} \cdot NOCl)_2$, Schmelzp. 102°; **Dihydroterpinen-nitrolbenzylamin** $C_{10}H_{18}\langle{}^{NOH}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$, Schmelzp. 107°[1]).

Terpinenmonohydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    CCl
H2C/  \CH2
H2C\  //CH
    C
    |
    CH3
```

Siedep.$_9$ = 82—86°, d_{20} = 0,970 (0,982 Wallach), n_D = 1,482; bildet sich beim Einleiten von HCl-Gas in eine Auflösung von Sabinen in trocknem Äther oder Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit[1]).

Terpinendihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    CCl
H2C/  \CH2
H2C\  /CH2
    CCl
    |
    CH3
```

Schmelzp. 51—52° (trans-Form; der Schmelzpunkt der cis-Form liegt sehr niedrig), optisch inaktiv; entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine Auflösung von Terpinen in Eisessig[2]); an Stelle des Terpinens kann man in bequemerer Weise auch Sabinen oder Thujen verwenden. Das Terpinendihydrochlorid wurde ferner dargestellt aus dem Terpineol vom Schmelzp. 68—70° sowie aus dem Terpinenol-4 (Origanol)[3]).

Terpinendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$, Schmelzp. 58°; es ist dem Dihydrochlorid analog konstituiert[4]).

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2960 [1907]; siehe auch Wallach, Annalen d. Chemie **356**, 197 [1907].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 146, 162, 165, 166 [1906]; siehe hierselbst auch das Verfahren zur Trennung von Dipenten- und Terpinendihydrochlorid.

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 169 [1906].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 151 [1906].

Terpinenol-4 (Origanol) $C_{10}H_{18}O$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COH \\ H_2C \diagup \ \diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown \ \diagup CH \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Siedep.$_{11}$ = 93—96°, d_{20} = 0,926, d_{19} = 0,9265, n_D = 1,48033 bzw. 1,4785, $\alpha_D = +25° 4'$ (100 mm Rohr); der Alkohol kommt im Ceylon-Cardamomenöl (*Elettaria cardamomum*) und im Majoranöl (*Origanum majorana*) vor[1]). Seine Darstellung geschieht durch Kochen des Sabinens mit Ameisensäure und Verseifung des dabei entstandenen Formiats[2]) oder beim Schütteln von Sabinen mit Schwefelsäure, wobei auch das Terpinenterpin gebildet wird[3]).

Origanylformiat $C_{11}H_{18}O_2$, Siedep.$_{10}$ = 102—106°, d_{20} = 0,975, n_D = 1,4745; aus Sabinen und Ameisensäure[4]).

Trioxyterpan $C_{10}H_{20}O_3$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COH \\ H_2C \diagup \ \diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown \ \diagup CHOH \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Siedep.$_{11}$ = ca. 175°, Schmelzp. 116—117° (1Mol. H_2O), 129° (wasserfrei)[5]); durch gemäßigte Oxydation des Origanols mit Kaliumpermanganat. Bei weiterer Oxydation dieses Trioxyterpans resultierte die

α, α_1-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{18}O_6$, Schmelzp. 205—206° (optisch aktiv), Schmelzp. 188—189° (optisch inaktiv). Der Reaktionsverlauf ist nach Wallach folgender:

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COH \\ H_2C \diagup \ \diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown \ \diagup CHOH \\ COH \\ | \\ CH_3 \\ \text{Trioxyterpan} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COH \\ H_2C \diagup \ \diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown \ \diagup CO \\ COH \\ | \\ CH_3 \\ \ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COH \\ H_2C \diagup \ \diagdown CH \\ H_2C \diagdown \ \diagup COH \\ COH \\ | \\ CH_3 \\ \ \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COH \\ H_2C \diagup \ \diagdown COOH \\ H_2C \diagdown \ \diagup COOH \\ COH \\ | \\ CH_3 \\ \alpha, \alpha_1\text{-Dioxy-}\alpha\text{-methyl-}\alpha_1\text{-} \\ \text{isopropyladipinsäure} \end{array}$$

Dilacton $C_{10}H_{14}O_4$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ C \\ H_2C \diagup \ O \ \diagdown CO \\ | \\ CO \\ H_2C \diagdown \ | \ \diagup O \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 169 [1906].
2) Semmler, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4421 [1906].
3) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 594 [1907]; Annalen d. Chemie **356**, 206 [1907]; **360**, 94 [1908].
4) Semmler, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **39**, 4421 [1906].
5) Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 261 [1908].

Schmelzp. 63° (optisch aktiv), Schmelzp. 72° (optisch inaktiv); entsteht leicht aus der eben angeführten α, α_1-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure[1]).

Terpinenol-1 $C_{10}H_{18}O$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    C
H2C/ \CH
H2C\ /CH2
    COH
    |
    CH3
```

Siedep. 212—214°, $\text{Siedep.}_{11} = 90°$, $d = 0{,}9290$, $n_D = 1{,}4803$; entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali in 2proz. Lösung auf die Halogenverbindungen des Terpinens. Es findet sich auch als Bestandteil des flüssigen Terpineols des Handels[2]).

Trioxyterpan $C_{10}H_{20}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    COH
H2C/ \CHOH
H2C\ /CH2
    COH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 120—121°, Siedep. 173—178° (im Vakuum); entsteht bei gemäßigter Oxydation des Terpinenols-1 und geht bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in oben beschriebene α, α_1-Dioxy-α-methyl-α_1-isopropyladipinsäure $C_{10}H_{16}O_6$ über[3]). — Bei der Wasserabspaltung aus dem Trioxyterpan, die durch Destillation mit HCl bewirkt wurde[3]), entsteht das

Δ^1-p-Menthenon $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    CH
H2C/ \CO
H2C\ //CH
    C
    |
    CH3
```

Siedep. 235—237°, $d_{19} = 0{,}9375$, $n_{D_{19}} = 1{,}4875$. — Das **Semicarbazon** des Menthenons $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 224—226°.

Terpinen-terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    COH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
    COH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 136,5—137,5° (aus Essigester und Ligroin), entsteht in guter Ausbeute beim Schütteln von Sabinen mit Schwefelsäure[4]), sowie in geringerer Menge durch Umsetzung des Terpinen-

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 261 [1908].

2) Wallach, Annalen d. Chemie **350**, 155 [1906]; **356**, 218 [1907]; vgl. daselbst allgemeine Angaben über Ersatz von Halogen in halogenisierten Terpenverbindungen durch Hydroxyl.

3) Wallach, Annalen d. Chemie **356**, 218 [1907].

4) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 594 [1907].

dihydrochlorids mit alkoholischem Kali. — Bei der Zersetzung des Terpins mit wässeriger Oxalsäure entsteht nur wenig Kohlenwasserstoff, in der Hauptsache ein **Oxyd,** das **Cineol der Terpinenreihe** $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 172—173°, d = 0,897, n_D = 1,4485, und ein **ungesättigter Alkohol** $C_{10}H_{18}O$, der ev. ein Gemenge von Terpinenol-1 und Terpinenol-4 darstellt, wenigstens konnte die Anwesenheit des letzteren sichergestellt werden.

Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   COH
HOHC/  \CH2
    |   |
H2C\   /CHOH
    COH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 237°; entsteht bei der Oxydation des „Terpinens" und stellt wahrscheinlich das Oxydationsprodukt des γ-Terpinens dar, wonach ihm nebenstehende Formel zukommen würde[1]).

Phellandrene = $\Delta^{2,6}$-p-Menthadiën und $\Delta^{1(7),2}$-p-Menthadiën.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammeneetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$.

```
H3C   CH3          H3C   CH3
   \ /                \ /
   CH                 CH
   |                  |
   CH                 CH
H2C/  \CH          H2C/  \CH
   |   ||             |   ||
HC\\   /CH         H2C\   /CH
    C                  C
    |                  ||
    CH3                CH2
n-(α-)Phellandren  pseudo-(β-)Phellandren
```

Mit dem Namen „Phellandren" bezeichnet man einen Kohlenwasserstoff, der sich in vielen Ölen vorfindet und sich durch die Bildung eines Nitrits auszeichnet. Im Laufe der Untersuchungen, besonders auf Grund der Abbauprodukte mit Kaliumpermanganat, schloß man, daß das Terpen dieser Reaktion nicht einheitlich ist, sondern ein Gemisch der beiden oben angeführten Terpene darstellt, das in prozentischer Beziehung seiner Zusammensetzung außerordentlich wechseln kann. Eine Angabe darüber, welches der beiden Terpene in jedem einzelnen Falle vorliegt oder welches wenigstens die Hauptrolle an der Zusammensetzung spielt, ist in der Literatur vielfach nicht gemacht, so daß auch an dieser Stelle darauf verzichtet wird. In den meisten Fällen ist das n-(α-) Phellandren das vorherrschende Terpen, im Wasserfenchelöl dagegen tritt es im Verhältnis zum pseudo-(β-) Phellandren ganz zurück, so daß dieses Öl das Hauptausgangsmaterial für letzteres ist. Beide Phellandrene sind optisch aktiv und existieren in den beiden möglichen Formen auch in der Natur; β-Phellandren im Wasserfenchelöl hat $[\alpha]_D = +18,54°$.

Vorkommen: Im Fichten- oder Rottannennadelöl[2]) (*Pinus excelsa* Lk.), Latschenkiefern- oder Krummholzöl[3]) (*Pinus montana* Miller), im Öl aus *Abies sibirica*[4]), *Juniperus phoenicea* L.[5]),

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 293 [1908].
[2]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 296 [1893].
[3]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 297 [1893].
[4]) Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **31**, 759 [1907].
[5]) Rodié, Bulletin de la Soc. chim. III, **35**, 922 [1906].

Gingergrasöl[1]) (*Andropogon* spec.), im Öl aus *Andropogon laniger*[2]), Curcumaöl[3]) (*Curcuma longa* L.), Ingweröl[4]) (*Zingiber officinale* Roscoe), Pfefferöl[5]) (*Piper nigrum* L.), Magnoliaöl[6]), Sternanisöl[7]) (*Illicium anisatum* L.), im Öl aus Monodora myristica Dunal[8]), Ceylon Zimtöl[9]) (*Cinnamomum ceylanicum*), im Öl aus *Cinnamomum pedunculatum*[10]), Campheröl[11]) (*Laurus camphora*), Sassafrasblätteröl[12]) (*Sassafras officinalis* Nees), Blätteröl von *Caesalpinia Sappan* L.[13]), Geraniumöl[14]) (*Pelargonium odoratissimum*), Citronenöl[15]) (*Citrus* spec.), Elemiöl[16]) (*Canarium* spec.), Manilaelemiharzöl[17]), Weihrauchöl[18]) (*Boswellia* spec.), Beerenöl aus *Schinus molle*[19]), Pimentöl[20]) (*Pimenta officinalis* Lindl.), Bayöl[21]) (*Myrcia* und *Pimenta* spec.), in den Ölen aus *Eucalyptus amygdalina*[22]), *E. Risdonia*[23]), *E. resinifera* Smith und *E. obliqua* l'Hérit[24]), *E. Loxophleba*[25]), *E. piperita* Smith[26]), *E. Dawsonii*[27]), *E. oreades* R. T. B.[28]), *E. bicolor* A. Cunn.[29]), *E. delegatensis*[30]), *E. macrorrhyncha*[31]), *E. pulverulenta*[32]), *E. angophoroides* und *ovalifolia*[33]), *E. dives, radiata* usw.[34]), *E. melliodora*, *E. ovalifolia* var. *lanceolata* R. T. B., *E. Risdoni* Hook, *E. viminalis* Labill., *E. fastigata* D. u. M., *E. nigra* R. T. B., *E. acmenoides* Sch., *E. Fletcheri* R. T. B., *E. fraxinoides* H. D. und J. H. M., *E. microtheca* F. v. M., *E. haemastoma* Sm., *E. crebra* F. v. M., *E. Luehmanniana* F. v. M., *E. coriacea* A. Cunn., *E. Sieberiana* F. v. M., *E. oreades* R. T. B., *E. stellulata* Sieb.[35]), im Bitterfenchelöl[36]) und im Öl des kultivierten Fenchels[37]) (*Foeniculum vulgare*), Wasserfenchelöl[38]) (*Phellandrium aquaticum* L.), Angelicawurzelöl[39]) (*Angelica Archangelica*), im englischen und spanischen Dillöl[40]) (*Anethum graveolens*), Ajowankrautöl[41]) (*Carum Ajowan* Benth. et Hook), im amerikanischen Pfefferminzöl[42]) (*Mentha piperita*), Wermutöl[43]) (*Arte-*

1) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 22; **1905**, 39; Oktober **1904**, 41.
2) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 43.
3) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1890**, 17.
4) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 18 [1894].
5) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1890**, 39.
6) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 101.
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1893**, 56.
8) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 65.
9) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 66; Oktober **1908**, 141.
10) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 19.
11) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1889**, 8.
12) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 103 [1896].
13) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 57.
14) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 50.
15) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 23.
16) Wallach, Annalen d. Chemie **246**, 233 [1888]; **252**, 102 [1889].
17) Clover, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1793; **1908**, II, 60; Amer. Chem. Journ. **39**, 613 [1908].
18) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 641.
19) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 47; **1908**, 124.
20) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 79.
21) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 86.
22) Wallach u. Gildemeister, Annalen d. Chemie **246**, 278 [1888].
23) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 29.
24) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1898**, 26.
25) Parry, Pharm. Journ. London **61**, 198 [1898].
26) Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of New S. Wales **31**, 195 [1897].
27) Baker, Proc. of the Linnean Soc. of New S. Wales **1899**, II, 292.
28) Baker, Proc. of the Linnean Soc. of New S. Wales **1899**, IV, 596.
29) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 30.
30) Baker, Proc. of the Linnean Soc. of New S. Wales **1900**, II, 303.
31) Baker u. Smith, Proc. of the Roy. Soc. of New S. Wales **32**, 104 [1898].
32) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 29.
33) Baker, Proc. of the Linnean Soc. of New S. Wales **1900**, 4.
34) Smith, Apoth.-Ztg. **17**, 192 [1902].
35) Baker u. Smith, Bericht der Firma Schimmel u. Co. Oktober **1904**, 27.
36) Cahours, Annalen d. Chemie **41**, 74 [1842].
37) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. III, **17**, 660 [1897].
38) Pesci, Gazetta chimica ital. **16**, 225 [1886].
39) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1891**, 3.
40) Bericht der Firma Schimmel & Co., April **1897**, 13; **1903**, 24; Oktober **1908**, 37.
41) Bericht der Firma Schimmel & Co., Oktober **1903**, 82.
42) Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].
43) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 51.

misia absinthium), ev. im Esdragonöl[1]) (*Artemisia Dracunculus*), im kanadischen Goldrutenöl[2]) (*Solidago canadensis*), Hundefenchelöl[3]) (*Eupatorium capillifolium* Small).

Darstellung: Die Versuche zur Darstellung des n-(α-) Phellandrens sind folgende: Das Δ^6-Menthenon-2 geht durch Einwirkung von PCl_5 in $\Delta^{2,6}$-Chlor-2-p-menthadiën über, das sich mittels Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung zu n-(α-) Phellandren reduzieren läßt[4]). — Menthenon-2-oxim geht bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig in Δ^6-Menthenamin-2 über, dessen Phosphat bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von Phellandren zerfällt[4]). — Bei der Kondensation usw. von Δ^2-Isopropylhexenon mit Magnesiumjodmethyl resultiert ein Kohlenwasserstoff, der durch sein Nitrosit vom Schmelzp. 113° als α-Phellandren erkannt wurde (Siedep. 175—176°, $d_{22} = 0{,}841$, $n_{D_{22}} = 1{,}4760$) neben einem Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, der ein Terpinenol darstellen dürfte[5]). — pseudo-(β-) Phellandren zu synthetisieren, wurde versucht aus dem Carvomenthendibromid mit alkoholischem Kali[6]).

Es mag darauf hingewiesen werden, daß alle diese Methoden zu einheitlichen Produkten nicht führen, daß vielleicht in einigen Fällen die Reaktion in völlig anderem Sinne verlaufen kann, wie der Theorie nach angenommen.

Eigenschaften: $Siedep._{12}$ = ca. 62—65°, Siedep. = 173—176° (n-Ph.), Siedep. 170—172° (pseudo-Ph.), $d_{20} = 0{,}842$ (n-Ph.), $d_{20} = 0{,}848$ (pseudo-Ph.), $n_D = 1{,}4788$; optisch aktiv, sowohl in rechts- wie linksdrehender Modifikation. Die Daten beziehen sich nicht auf völlig reine Produkte, da es bisher nicht möglich war, eine quantitative Trennung herbeizuführen, sondern sind nur für die möglichst gereinigten Phellandrene maßgebend. Die Trennung beider ist durch fraktionierte Destillation ermöglicht, die jedoch im Vakuum vorgenommen werden muß, um eine Verharzung der Terpene zu vermeiden.

Verhalten der Phellandrene im Organismus: Bei der Verabreichung von Phellandren an Kaninchen[7]) tritt im Tierkörper eine Hydratation des Kohlenwasserstoffs ein unter Bildung von **Phellandrenolglykuronsäure** $C_{10}H_{15}O \cdot C_6H_9O_6$, die aber weder selbst noch in Form ihrer Salze krystallisierte. Durch Spaltung mit Alkali entstehen ein **Phenol** $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmelzp. 142° und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Cymol) vom Siedep. 175°.

Derivate: Dihydrophellandren = Δ^1-p-Menthen $C_{10}H_{18}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH

   CH
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
   CH3
```

Siedep. 171—172°, d = 0,829, $n_D = 1{,}4601$, $\alpha_D = +25°$ (100 mm Rohr); aus n-(α-) und aus pseudo-(β-) Phellandren durch Reduktion mittels Na und Amylalkohol[8]).

n-(α-) Phellandrendibromid und **pseudo-(β-)Phellandrendibromid**

```
   H3C   CH3            H3C   CH3
      \ /                  \ /
      CH                   CH
       |                    |
      CH                   CH
   H2C/ \CHBr           H2C/ \CHBr
  BrHC\ //CH            H2C\ //CH
       C                    C
       |                    |
      CH3                 CH2Br
```

[1]) Maurice Daufresne, Bulletin de Sc. Pharmacol. **15**, 11; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1056.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 53.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1896**, 70; **1904**, 99.
[4]) Harries u. Johnson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1832 [1905].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **359**, 283 [1908].
[6]) Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **72**, 193 [1905]; **75**, 141 [1907].
[7]) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschrift f. physiol. Chemie **33**, 591 [1901].
[8]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1035, 1753 [1903].

bilden ölige Produkte; sie entstehen durch Hinzufügen von Brom zu der Auflösung des Phellandrens in Eisessig[1]).

Dipentendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$ (vgl. dasselbe), entsteht bei der Einwirkung von HCl auf β-Phellandren[2]).

β-Phellandrenglykol $C_{10}H_{18}O_2$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    CH
 H2C/ \CH
 H2C| ||CH
    \ /
    COH
    |
    CH2OH
```

Siedep.$_{10}$ = 150, ist das Oxydationsprodukt von β-Phellandren mittels Kaliumpermanganat[3]). — Aus dem Glykol spaltet verdünnte Schwefelsäure beim Kochen Wasser ab zum

Phellandral (Tetrahydrocuminaldehyd) $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 220—230°, $d_{20} = 0{,}93$, $n_D = 1{,}4903$, der entweder ein Δ^2- oder Δ^1-Menthenal-7 darstellt. Die aus ihm durch Oxydation mittels Silberoxyd entstehende

Tetrahydrocuminsäure $C_{10}H_{16}O_2$ zeigt Schmelzp. 143—144°.

Keton Δ^2-Isopropyl-1-hexanon-4 $C_9H_{14}O$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    CH
 H2C/ \CH
 H2C| ||CH
    \ /
    CO
```

Siedep.$_{15}$ = 103—106°, $d_{26} = 0{,}9387$, $n_D = 1{,}4788$; entsteht bei der Oxydation von β-Phellandren mit freiem Sauerstoff unter Einwirkung des Sonnenlichtes[4]). — **Semicarbazon** $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ hat Schmelzp. 183—184°. — Durch Reduktion des Ketons entsteht ein **Alkohol** $C_9H_{17}OH$, aus diesem durch Oxydation mittels Chromsäure ein **Keton** $C_9H_{16}O$, welches durch Kaliumpermanganat in **β-Isopropyladipinsäure** $C_9H_{16}O_4$ übergeführt wurde. Der Reaktionsverlauf ist durch folgende Formelbilder zu veranschaulichen:

```
 H3C   CH3          H3C   CH3          H3C   CH3
    \ /                \ /                \ /
    CH                 CH                 CH
    |                  |                  |
    CH                 CH                 CH
 H2C/ \CH2     →    H2C/ \CH2     →    H2C/ \CH2
 H2C\ /CH2          H2C| |CH2          H2C   COOH
     CHOH              \ /                \
                       CO                 COOH
Alkohol C9H17OH     Keton C9H16O      β-Isopropyladipinsäure
```

Die Oxydation des n-(α-)Phellandrens mittels Kaliumpermanganat[5]) führte in erster Linie zur **α-Oxy-β-isopropylglutarsäure** $C_8H_{14}O_5$, die mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung in die **1-Isopropylbernsteinsäure** $C_7H_{12}O_4$, Schmelzp. 116°, übergeht; letztere spaltet bei wiederholter Destillation im Vakuum Wasser ab und bildet ihr **Anhydrid** $C_7H_{10}O_3$, Siedep.$_{19}$ = 138—140°, $d_{20} = 1{,}105$, $n_D = 1{,}4519$. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1753 [1903].

[2]) Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **72**, 193 [1905]; **75**, 141 [1907]; vgl. Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 44 [1887]; Pesci, Gazetta chimica ital. **16**, 225 [1885].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **340**, 1 [1905]; vgl. über den Verlauf der Reaktionen Semmler, Die ätherischen Öle **1906**, Bd. II, 459.

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **343**, 29 [1905].

[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1749 [1903].

```
H3C  CH3             H3C  CH3              H3C  CH3
   \/                   \/                    \/
   CH                   CH                    CH
   |                    |                     |
   CH                   CH                    CH
H2C/\CH     →       H2C/\CHOH      →       H2C/\COOH
HC\ /CH            HOOC   COOH            HOOC
   C
   |
   CH3
```

n-(α-)Phellandren — α-Oxy-β-isopropylglutarsäure — 1-Isopropylbernsteinsäure

Die Oxydation des pseudo-(β-)Phellandrens mit Kaliumpermanganat[1]) ergab in erster Linie die **α_1-Oxy-β_1-isopropyladipinsäure** $C_9H_{16}O_5$, die bei weiterer Oxydation mit Bleisuperoxyd in saurer Lösung in die **α-Isopropylglutarsäure** $C_8H_{14}O_4$, Schmelzp. 94—95°, übergeht. Diese liefert bei ihrer Destillation im Vakuum leicht ihr **Anhydrid** $C_8H_{12}O_3$, Siedep.$_{19}$ = 155 bis 160°, d_{20} = 1,088, n_D = 1,4613. Die Trennung der einzelnen, bei der Oxydation gleichzeitig entstehenden Säuren geschah über ihre Kupfer- und Kalksalze. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

```
H3C  CH3             H3C  CH3              H3C  CH3
   \/                   \/                    \/
   CH                   CH                    CH
   |                    |                     |
   CH                   CH                    CH
H2C/\CH     →       H2C/\CHOH      →       H2C/\COOH
H2C\ ||CH           H2C\  COOH             H2C\
   C                    COOH                   COOH
   
   CH2
```

pseudo-(β-)Phellandren — α_1-Oxy-β_1-isopropyladipinsäure — α-Isopropylglutarsäure

Phellandrennitrit (Phellandrenbisnitrosit) $(C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3)_2$

```
    H3C  CH3                             H3C  CH3
       \/                                   \/
       CH                                   CH
       |                                    |
       CH                                   CH
   H2C/\CH            N—O    ——HC/\CH2
   HC\ /CH · NO2      NO   O2N · HC\ //CH
       C                                    C
       |                                    |
       CH3                                  CH3
```

aus n-(α-)Phellandren; existiert in 2 Modifikationen, von denen die

α-Mod. { linksdrehend aus d-Phellandren / rechtsdrehend aus l-Phellandren } zeigt: Schmelzp. 113—114° [nach Wallach[2])], 120—121° [nach Schreiner[3])].

β-Mod. { linksdrehend aus l-Phellandren / rechtsdrehend aus d-Phellandren } zeigt Schmelzp. 105—106°.

Das Nitrit aus Pseudo-(β-)Phellandren zeigt in der α-Mod. (linksdrehend) den Schmelzp. 102°, in der β-Mod. (wenig optisch aktiv) den Schmelzp. 97—98°. — Die Verschiedenheit der α- und β-Mod. beruht auf physikalischer Isomerie der Verbindungen.

Das Phellandrennitrit wurde zuerst durch Einleiten von Stickoxyd in den flüchtigeren Teil des Bitterfenchelöls dargestellt[4]). Bequemer erhält man es[5]), wenn man zu der Lösung des Phellandrens in Petroläther eine konz. wässerige Lösung von Natriumnitrit gibt und zu

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1749 [1903].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 9 [1904].
[3]) Schreiner, Pharmaz. Archiv **4**, 90; Chem. Centralbl. **1901**, II, 544.
[4]) Cahours, Annalen d. Chemie **41**, 75 [1842].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **246**, 232 [1888]; **287**, 372 [1895]. — Wallach u. Gildemeister, Annalen d. Chemie **246**, 282 [1888].

dieser die berechnete Menge Eisessig hinzufügt. Nach einiger Zeit scheiden sich die Krystalle des Nitrits ab, die in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt werden.

Die Konstitution der Phellandrennitrite steht nicht zweifellos fest; oben angegebene Formel soll nur eine der Möglichkeiten ausdrücken; ev. hat die Anlagerung der N_2O_3-Gruppe an anderer Stelle stattgefunden. Ebenso ist die Konstitution des pseudo-(β-)Phellandrennitrits nicht aufgeklärt[1]).

Durch Reduktion des n-(α-)Phellandrennitrits in alkalischer Lösung[2]), und zwar mit Na und Alkohol, wurden **Tetrahydrocarveol** $C_{10}H_{20}O$ und **Tetrahydrocarvylamin** $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$ erhalten, während die Reduktion in saurer Lösung, und zwar mittels Eisessig und Zinkstaub, zu einem **Diamin** $C_{10}H_{18} \cdot (NH_2)_2$ oder $C_{10}H_{16} \cdot (NH_2)_2$, Siedep.$_{17,5}$ = 132—134°, führte, aus dem durch salpetrige Säure eine **Oxybase** vom Siedep.$_{20}$ = 155—165° erhalten wurde[3]).

Durch Reduktion des pseudo-(β-)Phellandrennitrits in alkalischer Lösung[2]) entstanden unter anderen indifferente Produkte, unter denen ev. Cuminaldehyd enthalten war; **Semicarbazon** $C_{10}H_{12} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmolz bei 210—211°. Die Reduktion in saurer Lösung[4]) mittels Eisessig und Zinkstaub ergab eine **Base** $C_{10}H_{16} \cdot (NH_2)_2$, die von der ebenerwähnten Base in ihren Derivaten verschieden ist.

Nitrophellandren $C_{10}H_{15} \cdot NO_2$

```
   H3C    CH3
      \  /
       CH
       |
       CH
  H2C /  \ CH
          ||
   HC \  / C · NO2
        C
        |
       CH3
```

Siedep. im Vakuum 134—135°, Siedep.$_9$ = 125—129°, ist das Spaltungsprodukt von n-Phellandrennitrit mit Alkalien, wie durch Kochen mit Kalilauge usw.[5]). Durch seine Reduktion entstehen Tetrahydrocarveol und Tetrahydrocarvylamin.

Nitrophellandren aus pseudo-(β-)Phellandrennitrit $C_{10}H_{15} \cdot NO_2$ wird aus dem Nitrit des Wasserfenchelöls durch Erwärmen mit Alkalien oder Ammoniak dargestellt; bei seiner Reduktion entstehen in der Hauptsache basische Produkte[6]).

Trinitrotetrahydrocymol $C_{10}H_{15}O_6N_3$

```
        H3C    CH3
           \  /
            CH
            |
            CH
       H2C /  \ CH · NO2
  O2N · C \  / CH · NO2
             C
             |
            CH3
```

Schmelzp. 136—137°, optisch aktiv je nach dem Ausgangsmaterial; entsteht bei der Oxydation des Phellandrennitrits mit Salpetersäure[7]). — Oxydation des Nitrits mit Kaliumpermanganat ergab **Isopropylbernsteinsäure**[8]).

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1754 [1903]. — Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 591 [1897]. — Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 9 [1904]. — Angeli, Gazetta chimica ital. **29**, I, 275 [1899]. — Wieland, Annalen d. Chemie **328**, 154 [1903]; **329**, 225 [1903]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2558 [1903].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **287**, 376 [1895].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **324**, 271 [1902].

[4]) Pesci, Gazetta chimica ital. **16**, 225 [1886]; Jahresberichte d. Chemie **1885**, 698. — Wallach, Annalen d. Chemie **324**, 278 [1902].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 42 [1887]; **287**, 374 [1895]; **313**, 346 [1900]; **336**, 30 [1904].

[6]) Pesci, Gazetta chimica ital. **16**, 225 [1886]. — Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 44 [1904].

[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **313**, 350 [1900]; **336**, 20 [1904].

[8]) Wallach, Annalen d. Chemie **313**, 355 [1900].

Silvestren = $\Delta^{1,8(9)}$-m-Menthadiën.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammeneetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{10}H_{16}.$$

(Carvestren = i-Silvestren.)

```
H3C     CH2
   \   //
     C
     |
    CH2
   /   \
H2C     CH
 |       ||
H2C     CH
   \   /
     C
     |
    CH3
```

Vorkommen: Das Silvestren findet sich hauptsächlich in Kienölen, d. h. in solchen Ölen, die durch trockne Destillation von *Pinus-*, *Picea-*, *Abies-* und *Larix*-Arten gewonnen werden. d-Silvestren ist nachgewiesen worden im schwedischen Kienöl[1]), im finnländischen Kienöl[2]), im russischen Terpentinöl[3]), im deutschen und schwedischen Kiefernnadelöl[4]), im englischen Kiefernnadelöl[5]), im Latschenkiefernöl[4]), im Harzsaft von *Pinus silvestris* L.[6]), im Zypressenöl[7]) (*Cupressus sempervirens* L.). l-Silvestren wurde im Öl aus dem Harze von *Dacryodes hexandra* Griesb.[8]) aufgefunden.

Zum Nachweis seines Vorkommens dient eine intensive Farbreaktion, die das Silvestren, in Essigsäureanhydrid oder wasserfreier Essigsäure gelöst, beim Hinzufügen eines Tropfens konz. Schwefelsäure gibt; die Flüssigkeit färbt sich intensiv blau. Durch diese Reaktion ist das Silvestren selbst in kleinen Mengen nachzuweisen, so daß es mit Ausnahme in den Kienölen noch mehrfach aufgefunden wurde, obwohl es teilweise nur in sehr geringer Menge vorkommt.

Darstellung: Durch Eindampfen des Carylamins in verdünnter alkoholischer Lösung mit Salzsäure entsteht das salzsaure Vestrylamin, das sich bei der Destillation in einer Atmosphäre von trockner Salzsäure in Chlorammonium und ein Kohlenwasserstoffgemisch spaltet, das sehr viel Carvestren enthält[9]). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

```
H3C     CH3            H3C     CH2               H3C     CH2
   \   /                  \   //                    \   //
     C                      C                         C
     |                      |                        
    HC                 CH2  |                        CH2
   /   \              /     |                       /   \
H2C     CH      →   H2C     CH            →      H2C     CH
 |       |           |       |                    |       ||
H2C     CH · NH2    H2C     CH · NH2             H2C     CH
   \   /               \   /                        \   /
    CH                  CH                            C
     |                   |                            |
    CH3                 CH3                          CH3
 Carylamin            Vestrylamin                  Carvestren
```

1) Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1202 [1877].
2) Aschan u. Hjelt, Chem. Ztg. **18**, 1566, 1699, 1800 [1894].
3) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 245 [1885].
4) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 290 [1893].
5) Umney, Pharm. Journ. London **55**, 161, 542 [1895].
6) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1441 [1906].
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 70; April **1895**, 12; **1904**, 33.
8) More, Journ. Chem. Soc. **75**, 718 [1899].
9) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3485 [1894].

Eine Totalsynthese des Carvestrens[1]) aus der Hexahydro-m-hydroxybenzoesäure ergab ein Carvestren vom Siedep. $_{750}$ = 178—179°.

Eine weitere Methode zur Darstellung[2]) von Carvestren, die aber zu sehr unreinem Material führte, geht vom Fenchylalkohol aus; dieser wird durch HCl in ein Dichlorid übergeführt, aus dem alkoholische Kalilauge Salzsäure abspaltet zu einem Terpen, mit dem die obenerwähnte Farbreaktion ausgeführt werden konnte.

Ein dem Carvestren isomerer Kohlenwasserstoff, der sich von ersterem wahrscheinlich durch die verschiedene Lage der einen doppelten Bindung unterscheidet und **„Isocarvestren"** genannt wird, konnte aus dem Δ^6-m-Menthenol-8 (Dihydrocarvestrenol) durch Wasserabspaltung gewonnen werden. Das Menthenol war durch Totalsynthese aufgebaut worden[3]).

Eigenschaften: Siedep. 175—176°, $d_{20} = 0{,}848$, $n_D = 1{,}47573$, höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D = 66{,}32°$.

Derivate: Silvestrentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$

```
   H3C       CH2Br
       \    /
        CBr
        CH2
       /   \
  H2C        CH
   |         |
  H2C        CHBr
       \    /
        CBr
         |
        CH3
```

Schmelzp. 135—136°, monosymmetrisch, $[\alpha]_D = +73{,}74°$; entsteht neben öligen Produkten gleicher Zusammensetzung beim Hinzufügen von Brom zu einer Lösung des Silvestrens in Eisessig. Krystallisationsmittel: Essigester oder Äther[4]).

Silvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$

```
   H3C       CH3
       \    /
        CCl
   CH2   |
  /      |
H2C      CH
 |        |
H2C      CH2
  \      /
    CCl
     |
    CH3
```

Schmelzp. 72—73°, monosymmetrisch, $[\alpha]_D = +18{,}99°$ (in Chloroformlösung); wurde durch Einleiten von HCl-Gas in die gut gekühlte ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs oder durch Mischen des in Eisessig gelösten Terpens mit Eisessig-Chlorwasserstoffsäure erhalten[5]).

Carvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$, Schmelzp. 52,5°, wird wie das Silvestrendihydrochlorid gewonnen[6]). — Über die Ähnlichkeit der Krystallformen usw. von Carvestrendihydrochlorid und Terpinendihydrochlorid und die sonstigen Unterschiede von Carvestren- und Silvestren-Derivaten vgl. J. Kondakow, Journal für prakt. Chemie II, **77**, 135 [1908]. — Durch HCl-Abspaltung mit alkoholischem Kali oder Anilin ist der Kohlenwasserstoff Carvestren aus dem Dihydrochlorid zu regenerieren, so daß diese Methode als Reinigungsverfahren angewandt werden kann.

[1]) Perkin jr. u. G. Tattersall, Proc. Chem. Soc. **22**, 268; Journ. Chem. Soc. **91**, 480 [1907].
[2]) Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 108 [1903].
[3]) K. Fisher u. W. H. Perkin jr., Journ. Chem. Soc. **93**, 1876 [1908].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 241 [1885]; **239**, 29 [1887]; **252**, 150 [1889].
[5]) Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1202 [1877]. — Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 241 [1885]; **239**, 26 [1887].
[6]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3490 [1894].

Silvestrendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$, Schmelzp. 72° (monosymmetrisch), $[\alpha]_D = +17{,}89°$ (in Chloroformlösung), wie das Dihydrochlorid konstituiert, wird auch jenem analog dargestellt[1]).

Carvestrendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$, Schmelzp. 48—50°, etwas wechselnd, je nach der Darstellungsweise[2]).

m-Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$

```
      H3C   CH3
         \ /
         COH
  CH2     |
 /   \    |
H2C   CH--
|     |
H2C   CH2
 \   /
  COH
  |
  CH3
```

Schmelzp. 135—136°, flache Pyramiden von quadratischem Habitus; existiert in zwei Modifikationen, von denen die cis-Form bei ca. 90° schmilzt, die trans-Form den $Siedep._{20} = 130$ bis 150° hat[3]). — Das m-Terpin entsteht bei der Behandlung des Dihydrobromids mit Silberacetat in Eisessiglösung[4]) oder beim Schütteln von Silvestrendihydrochlorid mit Ätzkali[5]).

Silvestrenterpineol $C_{10}H_{17}OH$, Siedep. 210—214°, d = 0,924, $n_D = 1{,}4822$[6]).

Silvestrendihydrojodid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HJ$, Schmelzp. 66—67° (aus Petroläther) (Wallach).

Silvestrenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16} \cdot NOCl)_2$

```
H3C    CH2  H2C    CH3
   \  //       \\  /
    C            
                 |
  CH2            |      CH2
 /   \           |     /   \
H2C   CH         HC        CH2
|     |          |         |
H2C   CH—N—O—HC            CH2
 \   /    |      \        /
  CCl     NO        CCl
  CH3               CH3
```

Schmelzp. 106—107°; entsteht aus Silvestren, Amylnitrit und Salzsäure[7]). — Die **Nitrolpiperidinbase** erstarrt nur langsam.

Silvestrennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2$

```
    H3C   CH2
       \ //
        C
  CH2   |
 /   \  |
H2C   CH
|     |
H2C   C:NOH
 \   /
  C · NH · CH2 · C6H5
  CH3
```

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 28 [1887].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3490 [1894]. — Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 109 [1903].

[3]) Perkin jr. u. G. Tattersall, Journ. Chem. Soc. **91**, 480 [1907].

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3490 [1894].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **357**, 73 [1907].

[6]) Wallach, a. a. O.; vgl. Perkin jr. u. Tattersall, Journ. Chem. Soc. **91**, 480 [1907].

[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 272 [1888].

Schmelzp. 71—72°, $[\alpha]_D = +185{,}6°$ (in Chloroformlösung); entsteht nach der gewöhnlichen Methode der Darstellung der Nitrolaminbasen durch Erwärmen des Bisnitrosochlorids in alkoholischer Lösung mit Benzylamin[1]). — Das **Chlorhydrat der Base** $C_{17}H_{24}ON_2 \cdot HCl$ zeigt $[\alpha]_D = +79{,}2°$.

Spaltungsprodukte des Bisnitrosochlorids, wie z. B. das Nitrososilvestren, konnten nur im öligen Zustande erhalten werden (Wallach).

m-Cineol $C_{10}H_{18}O$

H_3C CH_3
C
CH_2
H_2C CH
H_2C CH_2 O
C
CH_3

Siedep. 177—178°, entsteht als Nebenprodukt bei obenerwähnter Totalsynthese des Carvestrens[2]).

Pinen = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 1, 3]-hepten-1.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$.

CH
H_2C CH_2
$H_3C—C—CH_3$
HC CH
C
CH_3

Früher gebräuchliche Bezeichnungsweisen für Pinen sind: Australen (d-Pinen), Terebenthen (l-Pinen), Eucalypten, Massogen, Lauren und andere, je nach dem Ausgangsmaterial.

Vorkommen: Das Pinen macht den Hauptbestandteil der Terpentinöle aus; es sind das Öle, die aus den „Terpentinen" durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden. Unter „Terpentin" versteht man die von Pinaceen als Balsame abgesonderten Produkte, deren Abscheidung durch Verletzung der Stämme noch bedeutend vermehrt werden kann. — Es wurde bisher nachgewiesen: im Terpentinöl[3]) und Nadelöl[4]) von *Larix europaea* D. C., im Nadelöl von *Larix sibirica* Ledebour[5]), im Terpentinöl, Nadelöl[6]) und Kienöl[7]) von *Pinus silvestris* L., im Terpentinöl von *Pinus Pinaster* Solander und *Pinus Laricio* Poiret., im amerikanischen Terpentinöl[8]) aus *Pinus palustris* Miller, *Pinus Taeda* L., *Pinus echinata* Miller usw.,

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 135 [1889].
[2]) Perkin jr. u. G. Tattersall, Journ. Chem. Soc. **91**, 480 [1907].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 46.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 66.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1896**, 42, 76.
[6]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 300 [1893]. — Umney, Pharmac Journ. London **55**, 161, 542 [1895].
[7]) Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1956 [1887]. — Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 245 [1885]. — Aschan u. Hjelt, Chem.-Ztg. **18**. 1566, 1699, 1800 [1894].
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 47.

im Öle von *Pinus halepensis* M.[1]), in anderen Terpentin-, Nadel- und Kienölen der Gattung *Pinus*[2]), im Nadelöl von *Picea excelsa* Lk.[3]), Picea alba Lk.[4]), im Edeltannennadelöl[5]) (*Abies pectinata* D. C.), in den Nadelölen von *Abies balsamea* Miller, *Abies canadensis* Michaux, *Abies Fraseri* Pursh[6]) usw., im Nadelöl von *Sequoja gigantea* Torrey[7]), im Terpentinöl von *Callitris quadrivalvis* Venth.[8]), im Blätteröl von *Thuja occidentalis* L.[9]) und *Thuja plicata*[10]), im ätherischen Öl aus *Pseudotsuga mucronata* Sudworth[11]), *Cupressus sempervirens* L.[12]), *Juniperus communis* L.[13]), *Juniperus phoenicea* L.[14]), Zittwersamenöl[15]) (*Curcuma Zedoaria*), Galgantöl[16]) (*Alpinia officinarum* Hance), im Blätteröl von *Alpinia malaccensis* Roscoe[17]), im Wurzelöl von *Asarum europaeum* L.[18]), *Asarum canadense*[19]), *Asarum arifolium*[20]), im Öl der Früchte von *Illicium anisatum*[21]), Ylang-Ylangöl[22]) (*Cananga* spec.), Muskatnußöl[23]) (*Myristica fragrans* Houth.), im Öl von *Persea gratissima* Gaertn.[24]), Boldoblätteröl[25]) (*Peumus boldus* Mol.), Campheröl[26]) (*Laurus camphora* L.), Apopinöl[27]), Pichourimbohnenöl[28]) (*Nectandra Puchury major* Nees und *Nectandra Puchury minor* Nees), Sassafrasöl[29]) (*Sassafras officinalis* Nees), Lorbeerblätteröl[30]) (*Laurus nobilis* L.), Massoyrindenöl[31]) (*Massoya aromatica* L.), Blätteröl aus *Umbellularia californica*[32]), im Öl von *Pittosporum undulatum*[33]), Geraniumöl[34]) (*Pelargonium odoratissimum*), im japanischen Pfefferöl[35]) (*Xanthoxylum piperitum*), Citronenöl[36]) (*Citrus Limonum* Risso), Neroliöl[37]) (*Citrus* spec.), im südamerikanischen Orangenöl[38]) (*Citrus* spec.), Weihrauchöl[39]) (*Boswellia carteri* Birdw.), im Öl von

[1]) Tsakalotos, Chem.-Ztg. **32**, Nr. 56, 365 [1908].
[2]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1447 [1906].
[3]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 296 [1893].
[4]) Bertram u. Walbaum, a. a. O.
[5]) Bertram u. Walbaum, a. a. O. — Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 287 [1885].
[6]) Emmerich, Amer. Journ. Pharm. **67**, 135 [1895].
[7]) Lunge u. Steinkauler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1656 [1880]; **14**, 2202 [1881].
[8]) Henry, Chem. Centralbl. **1901**, II, 810.
[9]) Jahns, Archiv d. Pharmazie **221**, 748 [1883]. — Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 99 [1892].
[10]) Brandel, Pharmac. Review **26**, 248; Chem. Centralbl. **1908**, II, 947.
[11]) Rabak, Pharmac. Review **22**, 293 [1904].
[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 70; **1904**, 18; April **1895**, 22; **1903**, 23.
[13]) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 288 [1885].
[14]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 46.
[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 143.
[16]) Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **26**, 308 [1902].
[17]) van Romburgh, Königl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **1900**, 445.
[18]) Petersen, Archiv d. Pharmazie **226**, 89 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1057 [1888].
[19]) Power, Journ. Chem. Soc. **81**, 59 [1902].
[20]) Miller, Archiv d. Pharmazie **240**, 371 [1902].
[21]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1893**, 56; Oktober **1902**, 83.
[22]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1901**, 58.
[23]) Schacht, Archiv d. Pharmazie **162**, 106 [1862]. — Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 288 [1884]; **252**, 105 [1889]. — Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].
[24]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1906**, 55.
[25]) Tardy, Journ. Pharm. Chim. VI, **19**, 132 [1904].
[26]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1889**, 8; Oktober **1903**, 40.
[27]) Keimazu, Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 9.
[28]) Müller, Journ. f. prakt. Chemie **58**, 463 [1853].
[29]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 101 [1896].
[30]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 95 [1889]. — Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 25, 547 [1892].
[31]) Wallach, Annalen d. Chemie **258**, 340 [1890]; Archiv d. Pharmazie **229**, 116 [1891].
[32]) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **85**, 629 [1904].
[33]) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **89**, 1083 [1906].
[34]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 50.
[35]) Stenhouse, Annalen d. Chemie **104**, 236 [1857].
[36]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 23; Oktober **1902**, 32; **1903**, 25.
[37]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60.
[38]) Umney u. Bennet, Pharm. Journ. **72**, 217 [1904].
[39]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 100 [1889].

Dacryodes hexandra Griseb.[1]), Terpentinöl aus *Pistacia Terebinthus* L.[2]) und *Pistacia Lentiscus* L.[3]), im Beerenöl von *Schinus molle*[4]), Rindenöl von *Canella alba* Murray[5]), Blätteröl von *Myrtus communis* L. und *Myrtus cheken* Spr.[6]), Cajeputöl[7]) (*Melaleuca leucadendron* L. und *Melaleuca minor* Sm.), Niaouliöl[8]) (*Melaleuca viridiflora* Brongn. und Gris.), in den Ölen vieler Eucalyptusarten[9]), im Corianderöl[10]) (*Coriandrum sativum* L.), Myrrhenöl[11]), Petersiliensamenöl[12]) (*Petroselinum sativum* Hoffm.), Möhrenöl[13]) (*Daucus carota* L.), Wurzelöl des Wasserschierlings[14]) (*Cicuta virosa*), Fenchelöl[15]) (*Foeniculum vulgare*), Stinkasantöl[16]) (*Ferula Asa foetida* L.), Galbanumharzöl[17]) (*Ferula rubicaulis* Boiss.), Rosmarinöl[18]) (*Rosmarinus officinalis* L.), Lavendelöl[19]) (*Lavandula vera* D. C.), Salbeiöl[20]) (*Salvia officinalis* L.), Dalmatiner Salbeiöl[21]), im amerikanischen Pennyroyalöl[22]) (*Hedeoma pulegioides*), im Öl von Calamintha Nepeta[23]), Öl von Satureja Thymbra L.[24]), Thymianöl[25]) (*Thymus vulgaris* L.), Krautöl von *Thymus capitatus* Lk.[26]), Pfefferminzöl[27]) (*Mentha piperita*), Basilicumöl[28]) (*Ocimum basilicum* L.), Baldrianöl[29]) (*Valeriana officinalis* L.), Kessowurzelöl[30]) (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.), Goldrutenöl aus Species der Gattung *Solidago*[31]), im Öl von *Helichrysum Stoechas* D. C.[32]), im Öl von *Artemisia Cina*[33]), im Gouftöl[34]).

Darstellung: Durch Totalsynthese ist Pinen bisher nicht aufgebaut worden, da es überhaupt noch nicht gelungen ist, aus aliphatischen oder monomolekularen Verbindungen bimolekulare des Pinentypus darzustellen. Es mußte daher, wo es sich um Synthese von Pinen handelt, stets von Verbindungen ausgegangen werden, die den charakteristischen Vierring enthielten; so wurde es regeneriert aus dem Pinenbisnitrosochlorid und aus dem Pinocampheol[35]) in optisch inaktiver Form, aus dem Myrtenol in optisch aktiver Form[36]).

1) More, Journ. Chem. Soc. **75**, 718 [1889].
2) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **219**, 170 [1881].
3) Flückiger, Archiv d. Pharmazie **219**, 170 [1881]; Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1893**, 64.
4) Spica, Gazetta chimica ital. **14**, 204 [1884]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 49.
5) Williams, Pharmaz. Rundschau N. Y. **12**, 183 [1894].
6) Jahns, Archiv d. Pharmazie **227**, 174 [1889].
7) Voiry, Compt. rend. **106**, 1538 [1888]; Bulletin de la Soc. chim. II, **50**, 108 [1888].
8) Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. III, **9**, 432 [1893]; Compt. rend. **116**, 1070 [1893].
9) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 22ff. Wallach u. Gildemeister, Annalen d. Chemie **246**, 283 [1888]. — Voiry, Bulletin de la Soc. chim. II, **50**, 106 [1888].
10) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 11.
11) Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 412 [1906].
12) v. Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 258, 1477 [1876]. — Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3451 [1903].
13) Landsberg, Archiv d. Pharmazie **228**, 85 [1890].
14) van Ankum, Journ. f. prakt. Chemie **105**, 151 [1868]. — Simon, Annalen d. Chemie **31**, 258 [1839].
15) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1890**, 20.
16) Semmler, Archiv d. Pharmazie **229**, 1 [1891].
17) Mössmer, Annalen d. Chemie **119**, 257 [1861]. — Thoms u. Molle, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **11**, 90 [1901].
18) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 585 [1897].
19) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle 789.
20) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 103 [1889].
21) Harvey, The Chemist and Druggist **73**, 393; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1028.
22) Genvresse u. Chablay, Compt. rend. **136**, 387 [1903].
23) Marmaduke Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. **91**, 875 [1907].
24) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1889**, 55.
25) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 57.
26) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1889**, 56.
27) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 42. — Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894]. — Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 907 [1906].
28) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 176 [1897].
29) Oliviero, Compt. rend. **117**, 1096 [1893]; Bull. de la Soc. chim. III, **11**, 150 [1894]; **13**, 917 [1895].
30) Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 483 [1890].
31) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 57.
32) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1889**, 57.
33) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **22**, 876; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1516.
34) Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chimique III, **31**, 478 [1904].
35) L. Tschugajew, Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **39**, 1324; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1180.
36) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1368 [1907].

Eigenschaften: Siedep. 155—156°, $d_{20} = 0{,}858$, $n_D = 1{,}4655$; höchste beobachtete optische Drehung ist $[\alpha]_D = +45{,}04°$ (aus *Pinus cembra* L.), $[\alpha]_D = -43{,}36°$ (aus französischem Terpentinöl).

Angaben über die Dichtemessungen [1]), Brechungsexponenten [2]), Absorptionsspektrum [3]) und magnetische Rotation [4]) siehe in den Originalarbeiten.

Verhalten des Pinens im Organismus: Bei der Verfütterung von Pinen an Kaninchen [5]) erleidet der Kohlenwasserstoff unter Hydratation eine Spaltung und wird in eine gepaarte Glykuronsäure übergeführt, die jedoch nicht weder in freier Form noch in Form ihrer Salze krystallisiert erhalten wurde. Bei ihrer Spaltung mit Alkali gibt sie an letzteres ein Phenol ab. Ein gleichzeitig entstehender Kohlenwasserstoff vom Siedep. 175—176° dürfte die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ (Cymol) haben. — Nach Einatmung von Terpentinöl weist der Harn Veilchengeruch auf.

Derivate: Pinen wird durch Erhitzen auf 275° in geschlossenen Röhren inaktiviert [6]).

Wird Pinen durch glühende Röhren geleitet, so tritt völlige Zersetzung des Moleküls ein [7]). — Beim Stehen an der Luft verharzt es allmählich [8]).

Durch Erhitzen von Terpentinöl während 24 Stunden mit 20 Teilen Jodwasserstoff auf 200—250° resultieren ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, Siedep. 165°, und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Siedep. 170—175°, die durch weitere Reduktion mittels Jodwasserstoff bei höherer Temperatur (275°) in **Decylenwasserstoff** $C_{10}H_{22}$ übergehen [9]). — Bei der Einwirkung von Jodphosphonium [10]) auf Pinen entsteht ebenfalls ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ vom Siedep. 160°. — Beim Überleiten von Pinen über feinverteiltes Nickel, unter Zuführung von Wasserstoff bei höherer Temperatur, gelang es, Pinen zu einem **Kohlenwasserstoff** $C_{10}H_{18}$ vom Siedep. 166°, $d_{0/4} = 0{,}862$, zu reduzieren [11]).

Die Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl wurde schon frühzeitig versucht, ohne daß man zu durchsichtigen Resultaten kam [12]). Frankforter und Fary [13]) studieren die Einwirkung von Chlor auf Pinen eingehender und stellen dabei gleichzeitig reines Pinenhydrochlorid vom Schmelzp. 130—131° dar; von Cl-substituierten Produkten des Pinenhydrochlorids gewinnen Verfasser ein **Pinenpentachlorhydrochlorid** $C_{10}H_{11}Cl_5 \cdot HCl$, Schmelzp. = 173—175°, ferner ein **Pinenhexachlorhydrochlorid** $C_{10}H_{10}Cl_6 \cdot HCl$, Schmelzp. 218°, und ein **Pinennonachlorhydrochlorid** $C_{10}H_7Cl_9 \cdot HCl$ vom Schmelzp. 263—264°.

Pinendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$

```
               CH
              /  \
   H2C/                \CH2
       |H3C—C—CH3|
  BrHC\                /CHBr
              \  /
               C
               |
              CH3
```

[1]) Riban, Annales de Chimie et de Physique V, **6**, 11 [1875].
[2]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 153 [1892].
[3]) Spring, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1.
[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 315 [1902].
[5]) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 590 [1901].
[6]) Berthelot, Jahresbericht **1852**, 622. Riban, Annales de Chimie et de Physique V, **6**, 216 [1875].
[7]) Tilden, Journ. Chem. Soc. **45**, 411 [1884]. — Schultz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 114 [1877]. — Mokijewsky, Chem.-Ztg. **28**, 991 [1904].
[8]) Kingzett, Jahresberichte d. Chemie **1876**, 402.
[9]) Berthelot, Jahresbericht **1869**, 332; vgl. Orlow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 799 [1883].
[10]) von Baeyer, Annalen d. Chemie **155**, 276 [1870].
[11]) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **132**, 1254 [1901].
[12]) Deville, Annalen d. Chemie **37**, 190 [1841]. — Naudin, Bulletin de la Soc. chim. II, **37**, 111 [1882]. — Ginzberg u. Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2064 [1891].
[13]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1461 [1906].

Schmelzp. 169—170°; es entsteht neben anderen bromierten Produkten beim Hinzufügen von 2 Atomen Brom zu einer Lösung des Pinens in Tetrachlorkohlenstoff[1]), sowie bei der Einwirkung von unterbromiger Säure auf Pinen[2]). — Über sonstige Einwirkung von Brom auf Pinen siehe die Originalliteratur[3]). — Die Zugehörigkeit des Pinendibromids zum Camphertypus wurde aus der Überführbarkeit desselben durch Reduktion in das **Camphan** $C_{10}H_{18}$ vom Schmelzp. 151° geschlossen[4]).

Tricyclen $C_{10}H_{16}$

CH
H_2C CH_2
$H_3C—C—CH_3$
HC CH
C
CH_3

Schmelzp. 65—66°, Siedep. 153°; es entsteht bei der Br-Abspaltung mittels Zinkstaub und Alkohol aus dem Pinendibromid[5]). Der Dreiring ist gegen Säuren wenig stabil.

Verbindung $C_{10}H_{14}Br_6$, Schmelzp. 150°, farblose Nadeln, ist das Einwirkungsprodukt von PCl_3 und Br auf Pinen[6]).

Verbindung $C_{10}H_{14}J_4$ und andere **Jodsubstitutionsprodukte** des Pinens von öliger Beschaffenheit entstanden bei der Einwirkung von Jod auf Pinen[7]).

Pinenhydrochlorid (Pinentypus) $C_{10}H_{16} \cdot HCl$

CH
H_2C CH_2
$H_3C—C—CH_3$
HC CH_2
CCl
CH_3

Siedep.$_{40}$ = 120°, d_0 = 1,017, $[\alpha]_D$ = —29°; das Hydrochlorid nebenstehender Formel ist vielleicht unter den flüssigen Einwirkungsprodukten von HCl-Gas auf eine Lösung des Pinens in Schwefelkohlenstoff oder Benzol enthalten. Aus ihm läßt sich mit alkoholischem Kali ein Terpen vom Siedep. 157°, d_0 = 0,8815, regenerieren[8]). — Eingehendere Untersuchungen über das flüssige Pinenhydrochlorid wurden von Ossian Aschan[9]) angestellt. Versucht man aus dem Hydrochlorid mit Basen bei höherer Temperatur HCl abzuspalten, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, das

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **264**, 1 [1891]; vgl. Genvresse u. Faivre, Compt. rend. **137**, 130 [1903].

[2]) Wagner u. Ginzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 886 [1896].

[3]) Deville, Annalen d. Chemie **37**, 191 [1841]. — Oppenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 94, 628 [1872]. — Barbier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 99, 125 [1872]. — Flawitzky, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 119 [1892]. — Tilden, Chem. Centralbl. **1889**, I, 73. — Stochukareff, Journ. f. prakt. Chemie II, **47**, 191 [1893].

[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3423 [1900].

[5]) Godlewsky u. Wagner, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1055.

[6]) Marsh u. Gardner, Journ. Chem. Soc. **75**, 287 [1899].

[7]) Deville, Annalen d. Chemie **37**, 191 [1841]. — Kekulé u. Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 437 [1873]. — Preis u. Raymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 219, 1358 [1879]. — Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1756. Denaro u. Scarlata, Gazetta chimica ital. **33**, 393 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 571.

[8]) Berthelot, Annales de Chimie et de Physique III, **40**, 5, 31 [1863]. — Tilden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1131 [1879]. — Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 5 [1887]. — Barbier, Bulletin de la Soc. chim. II, **40**, 323 [1883]. — Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1204 [1877].

[9]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2748 [1907]; Chem. Centralbl. **1909**, **II**, 27.

Pinolen $C_{10}H_{16}$, Siedep. 145—150°, $d_{20/4} = 0{,}8599$, $n_D = 1{,}45768$, der bicyclisch, einfach ungesättigt ist; Hydratation nach Bertram und Walbaum ergibt einen **Alkohol** $C_{10}H_{17}OH$, Siedep. 202—203°, der zum Teil erstarrt; das **Pinolenhydrochlorid** schmilzt bei 38°. Auch aus dem letzteren läßt sich HCl leicht mittels Basen (Anilin) abspalten; der dann entstehende Kohlenwasserstoff

Isopinen $C_{10}H_{16}$, Siedep. 154,5—156,5°, $d_{20/4} = 0{,}8658$, $n_D = 1{,}470253$, bicyclisch, einfach ungesättigt, ist von dem Pinolen verschieden, während die Hydrochloride beider ebenso wie die aus den Kohlenwasserstoffen erhaltenen Alkohole gleich zu sein scheinen. A. schreibt dem Isopinen die Formel zu:

```
            CH
          /    \
      H2C        C · CH3
       |  H3C–C–CH3  ||
      H2C    |       CH
          \  |     /
            CH
```

Pinenhydrochlorid (sog. **künstlicher Campher**) $C_{10}H_{16} \cdot HCl$

```
            CH
          /  |  \
      H2C    |    CH2
       |  H3C–C–CH3  |
      H2C         CHCl
          \      /
            C
            |
           CH3
```

Schmelzp. 125—127° (Schmelzp. 130—131° völlig rein), Siedep. 207—208°, leicht flüchtig, optisch aktiv im gleichen Sinne wie das Ausgangsmaterial. Über magnetische Rotation siehe die Originalarbeit[1]); es entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in die Lösung des Pinens in absolutem Äther[2]). Eine völlige Reinigung des Pinenhydrochlorids von leicht HCl abspaltenden Verbindungen erzielten Chem. Fabrik Nerdingen, Lienau & Co. und Dr. W. Naschold[3]) durch Behandlung des Rohproduktes mit hydrolytisch wirkenden Agenzien. — Durch Abspaltung von HCl aus dem Pinenhydrochlorid mittels Kalilauge[4]) oder beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig[5]) auf ca. 200°, entsteht Camphen. — Bei der Einwirkung von Natrium auf künstlichen Campher bei dessen Schmelztemperatur entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch, das wahrscheinlich Camphen $C_{10}H_{16}$ und Camphan $C_{10}H_{18}$ enthält[6]). — Der Beweis für die Natur des Pinenhydrochlorids als Campherderivat ergab sich aus seiner Reduktionsfähigkeit mittels Na und Alkohol zum Camphan[7]) $C_{10}H_{18}$, ferner bewies Hesse[8]) in einer sehr ausführlichen Arbeit, daß das Pinenhydrochlorid als dem Camphenhydrochlorid stereoisomere Verbindung aufzufassen ist, durch Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen beider (vgl. Bornylchlorid). — Salpetersäure[9]) oxydiert das Pinenhydrochlorid bei mäßig hoher Temperatur zu **Ketopinsäure** $C_{10}H_{14}O_3$, Schmelzp. 234°; ihr **Phenyl-**

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, I, 316 [1902].

[2]) Kindt, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **11**, II, 132 [1802].

[3]) D. R. P. Kl. 12o, Nr. 175 662; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1695; vgl. Frankforter u. Frary, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1461; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1843.

[4]) Riban, Jahresbericht d. Chemie **1873**, 370; **1874**, 397, 398, 399, 451; **1875**, 392. — Berthelot, Annalen d. Chemie **110**, 367 [1859]; Supplement II, 226.

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 6 [1889].

[6]) Montpoltier, Compt. rend. **87**, 840 [1878]. — Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 793 [1880].

[7]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 774 [1900]; vgl. Etard u. Meker, Compt. rend. **126**, 526 [1898]. — Armstrong, Journ. Chem. Soc. **69**, 1398 [1896].

[8]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1127 [1906].

[9]) Armstrong, Journ. Chem. Soc. **69**, 1397 [1896]. — Gardner u. Cockburn, Journ. Chem. Soc. **73**, 278 [1898].

hydrazon $C_{10}H_{14}O_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 146°, ihr **Oxim** $C_{10}H_{14}O_2 : NOH$ bei 216°, ihr **Methylester** $C_{10}H_{13}O_3 \cdot CH_3$ bei 128°. — Beim Erwärmen des Pinenhydrochlorids mit Jodwasserstoff und Phosphor [1]) auf 200° tritt Reduktion zum „Tetrahydropinen" $C_{10}H_{20}$ ein, Siedep. 162°, $d_{20} = 0{,}795$, $n_D = 1{,}437$. — Aus Pinenhydrochlorid läßt sich nach der Friedel-Craftschen Synthese mittels Benzol das **Phenyldihydropinen** $C_{10}H_{17} \cdot C_6H_5$, Siedep. 286—291°, $d_{20/0} = 0{,}9594$, $n_D = 1{,}52691$, darstellen; in ihm ist das Cl-Atom durch die C_6H_5-Gruppe ersetzt [2]).

Dihydropinenmonocarbonsäure (allo-Camphancarbonsäure) $C_{10}H_{17} \cdot COOH$

```
              CH
             / | \
H2C/         |    \CH2
   |H3C—C—CH3|
H2C\              /CH · COOH
      \          /
           C
           |
          CH3
```

Siedep.$_{12}$ = 156°; entsteht durch Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Pinenhydrochlorid [3]).

Schaltet man bei der Darstellung des Pinenhydrochlorids nicht jede Feuchtigkeit sorgfältig aus, so erhält man neben dem erwähnten Chlorid noch das Limonenmono- und -dihydrochlorid, von denen das letztere in trocknen Lösungsmitteln wahrscheinlich sofort HCl abspaltet unter Bildung des Pinenhydrochlorids.

Pinenhydrobromid (Bornylbromid) $C_{10}H_{16} \cdot HBr$

```
              CH
            /    \
H2C/          |     \CH2
   |H3C—C  CH3|
H2C\               /CHBr
      \          /
           C

          CH3
```

Schmelzp. 90°; entsteht beim Einleiten von HBr-Gas in eine absolut trockne Lösung des Pinens in Äther oder analogen Lösungsmitteln. Gleichzeitig entstehen bei dieser Reaktion flüssige Hydrobromide, unter denen sich ev. das wahre Hydrobromid des Pinens befindet [4]). — Verwendet man feuchte Lösungsmittel, so kommt man zu Derivaten des Limonentypus.

Pinenhydrojodid (Bornyljodid) $C_{10}H_{16} \cdot HJ$

```
              CH
            /    \
H2C/               \CH2
   |H3C—C—CH3|
H2C\               /CHJ
      \          /
           C

          CH3
```

---

1) Wallach u. Berkenheim, Annalen d. Chemie **268**, 225 [1892].
2) Konowalow, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1296.
3) Houben u. Kesselkaul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3695 [1902].
4) Deville, Annalen d. Chemie **37**, 181 [1841]. — Papasogli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 84 [1877]. — Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 7 [1887].

Schmelzp. —3°, Siedep.$_{15}$ = 118—119°, $d_{20/0}$ = 1,4635, optisch aktiv aus linksdrehendem Pinen; es entsteht beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von Pinen in trocknen Lösungsmitteln[1]). Neben diesem Hydrojodid wird bei dieser Reaktion auch das wahre Hydrojodid des Pinentypus entstehen, doch konnte es bisher noch nicht isoliert werden, da eine Trennung der öligen Bromide nicht gut ausführbar ist. — Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung des Pinens, bei der Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen ist, bilden sich auch hier, wie in den vorhergehenden Fällen, Derivate des Limonentypus, die nicht eingehender untersucht worden sind.

Terpin $C_{10}H_{18} \cdot (OH)_2$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
COH \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\
H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\
COH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

existiert in zwei Formen, als cis-Form vom Schmelzp. 102—105°, Siedep. 258,5°, und trans-Form vom Schmelzp. 156—158°, Siedep. 263—265°. — Das cis-Terpin ist das dem bei 38—40° schmelzenden Limonendihydrobromid entsprechende Glykol und kann deshalb auch aus diesem durch Behandlung mit Silberacetat in Eisessiglösung unter starker Kühlung in Form seines Esters dargestellt werden; letzterer liefert beim Verseifen cis-Terpin[2]). — Eine weitere Darstellungsweise des cis-Terpins geht vom Terpinhydrat aus, aus dem es durch Wasserentziehung mittels Destillation oder durch Trocknen über Schwefelsäure entsteht[3]). — Ferner wurde das Terpin durch Totalsynthese aus dem Cyclohexanon-4-carbonsäureäthylester dargestellt; erhitzt man diesen mit Methylmagnesiumjodid und Magnesium und zersetzt die entstandene Doppelverbindung mit Salzsäure, so resultiert Terpin[4]).

trans-Terpin entspricht dem bei 64° schmelzenden Limonendihydrobromid und kann deshalb auch aus dieser Verbindung durch Behandlung mit Silberacetat in Eisessiglösung als Ester gewonnen werden; aus dem Ester gewinnt man das freie trans-Terpin durch Verseifung[2]).

Über Farbreaktionen des Terpins beim Behandeln mit konz. H_2SO_4, H_3PO_4, CrO_3 usw. siehe die Originalarbeit von E. Isnard[5]).

Monoacetylverbindung des Terpins $C_{10}H_{19}O \cdot (C_2H_3O_2)$, Siedep.$_{20}$ = 140—150°; entsteht aus Terpinhydrat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid[6]).

Diformiat des Terpins $C_{10}H_{18}(OCHO)_2$, Siedep.$_{40}$ = 176—177°, d_{27} = 1,067; entsteht aus Terpin durch Kochen mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid[7]).

Terpinhydrat $C_{10}H_{18} \cdot (OH)_2 + H_2O$, Schmelzp. 117,5°, löst sich in 200 Teilen kalten und 22 Teilen heißen Wassers, in Ligroin ist es unlöslich. Es stellt nur das Hydrat des cis-Terpins dar. Schon seit langer Zeit ist das Terpinhydrat bekannt und wurde durch Stehenlassen von Terpentinöl mit Alkohol und verdünnter Salpetersäure (d = 1,255) oder anderen verdünnten Säuren dargestellt[8]). Ebenso resultiert es, wenn man Limonendihydrochlorid mit wässerigem Alkohol längere Zeit stehen läßt[9]), oder wenn man das Limonendihydrochlorid oder das Terpentinöl

---

[1]) Deville, Annalen d. Chemie **37**, 182 [1841]. — Wagner u. Büchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2310 [1899]. — Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1006 [1900].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2861 [1893].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 247 [1885].

[4]) Kay u. Perkin jr., Journ. Chem. Soc. **91**, 372 [1907].

[5]) Isnard, Annal. chim. analyt. appl. **13**, 333; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1385.

[6]) Oppenheim, Annalen d. Chemie **129**, 157 [1864].

[7]) Béhal, Annales de Chimie et de Physique VII, **20**, 425 [1900]; D. R. P. 115 334; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1141.

[8]) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie **14**, 75 [1835]. — Deville, Annalen d. Chemie **71**, 348 [1849]. — Berthelot, Annalen d. Chemie **83**, 104 [1852]. — Hempel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 994 [1878]. — Tilden, Annalen d. Chemie **180**, 71 [1875]. — Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1022 [1879].

[9]) Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2358 [1879].

längere Zeit mit ganz verdünnten Säuren aufbewahrt[1]), ferner aus Terpineol, gelöst in Benzol, und 5proz. Schwefelsäure nach 5tägigem Schütteln[2]), sowie aus den aliphatischen Alkoholen Linalool und Geraniol[3]).

Ebenso wie man Terpinhydrat durch Wasseranlagerung an Terpene oder Terpenalkohole gewinnen kann, läßt sich die umgekehrte Reaktion durch Einwirkung wasserabspaltender Mittel ausführen. So entstehen beim Erwärmen des Terpinhydrats mit verdünnten Säuren ein Gemisch mehrerer Isomeren der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, ferner Terpinen, Terpinolen und geringe Mengen von Cineol, beim Kochen mit ca. 20proz. Phosphorsäure hauptsächlich Terpineol neben wenig Terpinolen und Dipenten, beim Kochen mit Eisessig Terpinol, beim Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohre auf 200° hauptsächlich Terpinen, beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Dipenten und Terpineol[4]).

Wird cis-Terpin der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung unterworfen, so entsteht das **Ketolacton** $C_{10}H_{16}O_3$, dessen nähere Beschreibung unter Terpineol, Schmelzp. 35°, erfolgen soll[2]). Alle weiteren Oxydationen des Terpins oder Terpinhydrats mittels Salpetersäure[5]), Chromsäure[6]) oder Kaliumpermanganat ergaben Produkte wie Oxalsäure, Essigsäure, Toluyl-, Terephtal-, Terebinsäure usw., so daß diese Reaktionen für die Konstitutionserschließung der Moleküle nicht von Wichtigkeit geworden sind.

Reduktionen, die mittels Jodwasserstoff an dem Terpinhydrat ausgeführt wurden, ergaben bei niedriger Temperatur (ca. 100°) ein **Jodür** $C_{10}H_{19}J$, bei Anwendung höherer Temperatur wurden Kohlenwasserstoffe erhalten, die teils bimolekular zu sein scheinen[7]). Konz. Jodwasserstoffsäure reduziert zum Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$, Siedep. 168—170°, $d_{15} = 0,797$[8]).

Autoxydation des Pinens. Läßt man Pinen längere Zeit an der Luft stehen, so nimmt es Sauerstoff der Luft auf unter Entstehung einer superoxydartigen Substanz, die ihren Sauerstoff an andere Verbindungen leicht abzugeben imstande ist, also oxydierend wirken muß[9]); unter der Einwirkung des Lichts verliert das Pinen diese oxydierende Eigenschaft, da hierbei das Pinen weiter oxydiert wird; im Dunkeln behält es seine Eigenschaft lange Zeit bei. Ist, wie stets in Roh-Terpentinölen, Wasser zugegen, so lagern sich an das Pinen zwei Hydroxylgruppen unter Sprengung des Vierrings an, und es entsteht das

Pinolhydrat (Sobrerol) $C_{10}H_{18}O_2$

```
              CH
           ／ | ＼
        ／    |    ＼
   H2C        |       CH2
     | H3C-C-CH3      |
     |     OH         |
  HOHC                CH
        ＼          ／
           ＼    ／
              C
              |
             CH3
```

Schmelzp. 150° (optisch aktiv), Schmelzp. 131° (optisch inaktiv), löslich in 30 Teilen Wasser von 15°[10]). — Aus Terpineoldibromid läßt sich Pinolhydrat durch Digerieren mit Silberoxyd

[1]) Wallach u. Kremers, Annalen d. Chemie **270**, 188 [1892]. — Tilden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1131 [1879].

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1781 [1895].

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2137 [1895].

[4]) Tilden, Journ. Chem. Soc. **34**, 247 [1878]; **35**, 287 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 848 [1879]; Jahresberichte d. Chemie **1878**, 1132.

[5]) Hempel, Annalen d. Chemie **180**, 71 [1875].

[6]) Hempel, a. a. O. — Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1781 [1895].

[7]) Bouchardat u. Lafont, Jahresbericht **1888**,905. — Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 696 [1892].

[8]) Schtschukareff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**; Referate 433 [1890].

[9]) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1669 [1897]; **31**, 3046 [1898]; **33**, 1090 [1900]; **34** 2933 [1901]. — Engler u. Weißberg, Über Autoxydation [1904].

[10]) Sobrero, Annalen d. Chemie **80**, 105 [1851]. — Brandes, Archiv d. Pharmazie II, **11**, 285 [1837]. — Blanchet u. Sell, Annalen d. Chemie **6**, 267 [1833]. — Armstrong, Chem.-Ztg. **1890**, 838.

erhalten[1]), ferner aus Pinol und Bromwasserstoff und Verseifen des dabei entstehenden Produktes mittels Alkali[2]).

Pinolhydratdibromid $C_{10}H_{18}O_2 \cdot Br_2$, Schmelzp. 131—132°, entsteht durch glatte Addition von 2 Atomen Brom an die doppelte Bindung des Pinolhydrats[3]).

Pinoloxyd $C_{10}H_{16}O_2$

```
              CH
           /   |   \
      H2C      |      CH2
       |  H3C-C-CH3   |
       |      O       |
      HC              CH
           \       /
              C ----- O
              |
              CH3
```

Siedep. 206—207°, $d_{20} = 1{,}0335$, $n_D = 1{,}4588$; entsteht aus Pinolhydratdibromid und Natriummethylat[4]), welches sich wiederum durch wasseranlagernde Mittel in

Pinolglykol $C_{10}H_{16}O \cdot (OH)_2$ vom Schmelzp. 124° (vgl. dasselbe) hydratisieren läßt.

Sobrerythrit $C_{10}H_{16} \cdot (OH)_4$

```
              CH
           /   |   \
      H2C      |      CH2
       |  H3C-C-CH3   |
              OH
    HOHC              CHOH
           \       /
              COH
              |
              CH3
```

Schmelzp. 155,5—156°, hygroskopisch; es entsteht bei der gemäßigten Oxydation von Pinolhydrat mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung[5]); bei heftigerer Oxydation entstehen aus ihm Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$. Wendet man zur Oxydation des Pinolhydrats Chromsäure in Eisessiglösung an, so erhält man

Oxyhydrocarvon $C_{10}H_{16}O_2$, aus dessen **Oxim** vom Schmelzp. 134° mittels verdünnter Schwefelsäure **Carvon** $C_{10}H_{14}O$ gewonnen werden kann[6]) (vgl. dieses); die Reaktion geht in folgendem Sinne vor sich:

```
                                        CH                                CH
                                     /   |   \                         /   |   \
                                H2C      |      CH2               H2C      |      CH2
Pinolhydrat C10H16(OH)2  ->      |  H3C-C-CH3        -> Oxim ->    |  H3C-C CH2    |
                                        OH
                                OC              CH                OC              CH
                                     \       /                         \       /
                                        C                                 C
                                        |                                 |
                                        CH3                               CH3
                                   Oxyhydrocarvon                       Carvon
```

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 113 [1893].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **259**, 315 [1890]; **291**, 351 [1896].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **291**, 353 [1896].
[4]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2065 [1899].
[5]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1648, 2270 [1894]. — Ginzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1195 [1896].
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **291**, 355 [1896].

Pinol $C_{10}H_{16}O$

```
              CH
           /  |
        /     |
   H2C        |        \CH2
     | H3C-C-CH3         |
     |    O              |
   HC\                  CH
       \               /
         \          /
              C
              |
             CH3
```

Siedep. 183—184°, $d_{20} = 0,942$, $n_D = 1,47145$ (gewonnen aus Terpineoldibromid); das kryoskopische Verhalten siehe in der Originalarbeit[1]). — Das Pinol entsteht aus dem Pinolhydrat durch Wasserentziehung mittels verdünnter Schwefelsäure in der Wärme[2]); ferner entsteht es bei der Einwirkung von Stickstoffoxychlorid auf Pinen als Nebenprodukt und kann aus den Laugen durch Wasserdampfdestillation erhalten werden[3]), sowie durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Terpineoldibromid[4]). Optisch aktives Pinol wurde aus dem cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin durch Entziehung von unterchloriger Säure beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhalten[5]).

Pinoldibromid $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$

```
              CH
           /  |  \
        /     |     \
   H2C        |        \CH2
     | H3C-C-CH3         |
     |    O/             |
   HC\                  CHBr
       \               /
         \          /
             CBr
              |
             CH3
```

Schmelzp. 94° (rhombisch), $Siedep._{11} = 143—144°$, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Essigäther; es entsteht beim Hinzufügen von Brom zu der Lösung des Pinols in Eisessig[6]). — Durch Kochen mit Alkali läßt sich aus ihm Pinol regenerieren. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig[7]) entsteht Terpineol vom Schmelzp. 35°; beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig sowie durch Erhitzen des Dibromids mit Ameisensäure auf 100° wird Cymol $C_{10}H_{14}$ erhalten.

Pinoltribromid $C_{10}H_{17}Br_3O$

```
              CH
           /     \
        /           \
   H2C                 CH2
     | H3C-C-CH3        |
     |     Br           |
  HOHC                 CHBr
       \               /
         \          /
             CBr
              |
             CH3
```

[1]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 537 [1898].
[2]) Sobrero, Compt. rend. **33**, 67 [1851]; Annalen d. Chemie **80**, 108 [1851]. — Armstrong, Chem.-Ztg. **1890**, 838. — Wallach, Annalen d. Chemie **259**, 313 [1890].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **253**, 249 [1889].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 115 [1893]; **281**, 148 [1894].
[5]) Wagner u. Slawinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2070 [1899].
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **253**, 253 [1889].
[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **281**, 148 [1894].

Schmelzp. 160° (aus Essigäther); entsteht aus Pinoldibromid oder aus Pinol durch Hinzufügen von Eisessigbromwasserstoffsäure bzw. Brom zu der Lösung der Ausgangsmaterialien in Eisessig, ev. unter schwachem Erwärmen[1]). — Wird das Pinoltribromid mittels Na und Alkohol reduziert, so entsteht ein **Alkohol** $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 225°; führt man die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig aus, so erhält[2]) man ein Keton, das

Pinolon $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 214—217°, d_{20} = 0,916, n_D = 1,46603; **Oxim** $C_{10}H_{16}$: NOH ist flüssig, das **Semicarbazon** $C_{10}H_{16}$: N · NH · CO · NH_2 schmilzt bei 158°. — Wird das Keton Pinolon mit Na und Alkohol reduziert, so entsteht das

Pinolol $C_{10}H_{18}O$, Siedep.$_{15}$ = 108°, d_{18} = 0,913, n_D = 1,47292. (Da die Konstitution des Pinoltribromids nicht einwandfrei bewiesen ist, beruhen die für Pinolon und Pinolol auf gestellten Konstitutionsformeln nur auf Vermutungen und können deshalb hier nicht angeführt werden.)

cis-Pinolglykol-1-chlorhydrin $C_{10}H_{17}O_2Cl$

```
              CH
         H2C       CH2
           H3C-C-CH3
              O
         HC        CHOH

              CCl
              |
              CH3
```

Schmelzp. 52—54°; entsteht aus Pinol und unterchloriger Säure[3]). Aus diesem Alkohol entsteht durch Oxydation mittels Chromsäure das entsprechende **Keton** $C_{10}H_{15}O_2Cl$, Schmelzp. 74—75,5°, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Pinolglykol.

Pinolglykol $C_{10}H_{16}O \cdot (OH)_2$

```
              CH
         H2C       CH2
           H3C-C-CH3
              O
         HC        CHOH

              COH
              |
              CH3
```

existiert in zwei verschiedenen Modifikationen. **cis-Mod.**, Schmelzp. 123—124°, Siedep.$_{12}$ = 158—159°, schwerlöslich in Ligroin; es entsteht[4]) aus Pinoldibromid und Silberacetat in Eisessiglösung und Verseifen des dabei in erster Linie resultierenden Esters; ferner aus Pinoldioxyd $C_{10}H_{16}O_2$ und verdünnter Schwefelsäure beim längeren Stehen der gemischten Reagenzien. — **cis-Pinolglykoldiacetat** $C_{10}H_{16}O \cdot (OC_2H_3O)_2$, Schmelzp. 97—98°, Siedep.$_{8,5}$ = 151—152°. — **cis-Pinolglykolpropionat** $C_{10}H_{16}O \cdot (OC_3H_5O)_2$, Schmelzp. 106°. — **trans-Mod.**, Schmelzp. 129°, Siedep.$_{12}$ = 157—158°, Siedep. 281—282°, entsteht bei gemäßigter Oxydation des Pinols mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung[5]); ferner resultiert sie, wie soeben erwähnt, bei der Behandlung des cis-Pinolglykol-1-chlorhydrins mit verdünnter Schwefelsäure[6]). — **trans-Pinolglykoldiacetat** $C_{10}H_{16}O \cdot (OC_2H_3O)_2$, Schmelzp. 37—38°, Siedep.$_{17}$ = 165—167°, $d_{20/20}$ = 1,136.

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **281**, 152 [1894].
[2]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2710 [1895]; Annalen d. Chemie **306**, 267 [1899].
[3]) Ginzberg, Journ. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **30**, 681; Chem. Centralbl. **1899**, I, 50.
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **259**, 311 [1890]; **268**, 222 [1892]; **291**, 355 [1896].
[5]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1644 [1894]; **32**, 2067, 2072 [1899].
[6]) Wagner u. Ginzberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 887 [1896]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 50.

Pinolbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16}O \cdot NOCl)_2$

Schmelzp. 116—120°, schwerlöslich in Methylalkohol; aus Pinol, Amylnitrit in Eisessiglösung und Hinzufügen von rauchender Salzsäure in der Kälte[1]). — Beim längeren Stehen wandelt sich das Bisnitrosochlorid in einen isomeren monomolekularen Körper um, in das **Pinolisonitrosochlorid** $C_{10}H_{16}O \cdot NOCl$, Schmelzp. 131°, aus dem dieselben Nitrolaminbasen wie aus dem Bisnitrosochlorid gewonnen werden können[2]). — Läßt man eine alkoholische Lösung der Nitrosochloride stehen, oder beschleunigt man die Reaktion durch Erwärmen, so werden die Cl-Atome gegen die Oxalkylgruppe ausgetauscht; die **Methoxylverbindung** $C_{10}H_{15}O\langle{}^{NOH}_{OCH_3}$ hat Schmelzp. 138°, die **Äthoxylverbindung** $C_{10}H_{15}O\langle{}^{NOH}_{OC_2H_5}$ Schmelzp. 100°. — Die Aminbasen der Nitrosochloride werden nach der gewöhnlichen Methode der Darstellung durch Erwärmen des Bisnitrosochlorids oder auch des monomolekularen Isonitrosochlorids mit den entsprechenden Basen gewonnen. Das

Pinolnitrolamin $C_{10}H_{15}O \cdot NH_2 : NOH$

bildet ein Öl vom $Siedep._{14} = 129—130°$; das Chlorhydrat der Base ist krystallinisch. — **Pinolnitrolpiperidin** $C_{10}H_{15}O \cdot NC_5H_{10} : NOH$, Schmelzp. 154°; **Pinolnitrolbenzylamin** $C_{10}H_{15}O \cdot NHC_7H_7 : NOH$, Schmelzp. 135—136°; **Pinolnitrolanilin** $C_{10}H_{15}O \cdot NHC_6H_5 : NOH$, Schmelzp. 174—175°; **Pinolnitrol-β-naphthylamin** $C_{10}H_{15}O \cdot NHC_{10}H_7 : NOH$, Schmelzp. 194—195°; die Lösungen der letzten Base zeigen Fluorescenz.

Pinenozonid $C_{10}H_{16}O_3$

[1]) Wallach u. Otto, Annalen d. Chemie **253**, 260 [1899]. — Wallach, Annalen d. Chemie **306**, 278 [1899].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **306**, 278 [1899].

bildet sich als Öl neben einem festen Ozonid von schwankendem Sauerstoffgehalt beim Ozonisieren von Pinen in Tetrachlorkohlenstofflösung[1]). Beide Ozonide geben bei der Spaltung mit Wasser usw. Pinonsäure, so daß in beiden noch das Skelett des Pinens vorliegen muß. Wird die Spaltung mit Essigsäure bewirkt, so entsteht vorzugsweise ein Aldehyd, **Pinonaldehyd**, der mit Semicarbazid ein **Disemicarbazon** $C_{12}H_{22}N_6O_2$ vom Schmelzp. 214—215° lieferte.

Die Oxydation des Pinens mit Salpetersäure geht äußerst heftig vor sich, so daß die Temperatur bis zur Explosion steigen kann. Als Abbauprodukte wurden Terephtalsäure, Toluylsäure und Terebinsäure neben anderen nicht genauer bekannten Säuren usw. erhalten[2]). — Zu ähnlichen Resultaten führte die Oxydation mit Chromsäure[3]); auch hierbei konnten Terephtalsäure und Terpenylsäure isoliert werden neben Essigsäure und Terebinsäure.

Pinenglykol $C_{10}H_{18}O_2$

```
              CH
                ╲
        ╱
  H2C             CH2
     | H3C-C-CH3 |
     |            |
  HC               CHOH
        ╲       ╱
           COH
            |
           CH3
```

Siedep.$_{14}$ = 145—147°, ist das Oxydationsprodukt des Pinens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung[4]). — Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht aus dem Glykol das **Pinol** sowie eine **Verbindung** $C_{10}H_{18}O_2$, Schmelzp. 191—191,5°.

α-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$

```
              CH
            ╱ | ╲
  H2C      |    CH2
     H3C-C-CH3  |
                |
  HC             COOH
     ╲
           CO
            |
           CH3
```

Schmelzp. 103—105° (optisch inaktiv), das Gemisch der optisch aktiven Säuren bleibt ölig, Siedep.$_{22}$ = 193—195°, Siedep. 310—315°; sie entsteht bei der Oxydation des Pinens mittels Kaliumpermanganatlösung[5]). — Aus der von Tiemann und Semmler erhaltenen flüssigen Rohpinonsäure wurden von denselben mehrere **Ketoximsäuren** dargestellt, von denen die eine unter Wasserabspaltung bei 125°, die andere bei 160° schmelzen[6]). — **α-Pinonsäureoxim** $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$, Schmelzp. 150°, **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{16}O_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, Schmelzp. 100°.

---

[1]) Harries u. Neresheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 38 [1908]. — Harries u. v. Splawa-Neyman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 879 [1909].

[2]) Hempel, Annalen d. Chemie **180**, 45 [1875]; vgl. Cailliot, Annalen d. Chemie **64**, 376 [1847]. — Bredt, Annalen d. Chemie **208**, 55 [1881]. — Roser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 293 [1882].

[3]) Krafft, Annalen d. Chemie **208**, 71 [1881].

[4]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2318 [1890]; **27**, 2270 [1894].

[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 22 [1896]; **29**, 2786 [1896]. — Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1344 [1895].

[6]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1346 [1895]; **29**, 534 [1896].

l-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 98—99°, Siedep.$_{12}$ = 178—180°, $[\alpha]_D = -21° 24'$; wird dargestellt durch trockne Destillation der Dioxydihydrocampholensäure[1]), entsteht ferner als Nebenprodukt bei der Oxydation von α-campholensaurem Natrium mittels Kaliumpermanganatlösung[2]). Aus einem Pinen mit $[\alpha]_D = -37° 2'$ wurde durch Oxydation eine l-Pinonsäure erhalten[3]) vom Schmelzp. 67—69°, $[\alpha]_D = -90° 5'$; die aus ihr dargestellten Ketoximsäuren zeigten den Schmelzp. 189—191° bzw. 128°. — **Semicarbazon** hat den Schmelzp. 231°.

d-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 67—68°, $[\alpha]_D = +89°$, wurde aus d-Pinen durch Oxydation dargestellt[3]). — **Semicarbazon,** Schmelzp. 207°.

Wird α-Pinonsäure 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade mit 10 Teilen 50 proz. Schwefelsäure erwärmt, so entsteht[4]) das

Methoäthylheptanon-6-olid-1, 3 $C_{10}H_{16}O_3$

```
              CH
            /  |  \
    H2C        |     CH2
        H3C-C-CH3    |
                    O
    H2C              \ CO
       \
        CO
        |
        CH3
```

Schmelzp. 63—65°.

Pinophoron $C_9H_{14}O$

```
   H3C   CH2
      \ //
       C
       |
       CH
   H2C/  \CH2
   H2C    CH2
      \  /
       CO
```

Siedep. 203—205°, d = 0,9284, $n_D = 1,4805$; aus pinonsaurem Calcium durch trockne Destillation[5]). — **Semicarbazon** $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 157—158°, **Oxim** $C_9H_{14} : NOH$ ist flüssig und lagert sich mit Mineralsäuren in das **Piperidon** $C_9H_{15}NO$, Siedep.$_{14}$ = 136—140°, um; letzteres läßt sich zur **Amidosäure** $C_9H_{17}O_2N$, Schmelzp. 204 bis 206°, aufspalten. — Reduktion führt das Pinophoron in den **Pinocamphorylalkohol** $C_9H_{16}O$ über. — Synthetisch wurde Pinophoron von Perkin aufgebaut[6]).

Pinolsäure $C_{10}H_{18}O_3$

```
              CH
            / |  \
    H2C       |     CH2
        H3C-C-CH3   |
                    |
    HC              COOH
      \
       \
        CHOH
        |
        CH3
```

[1]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 533 [1896].
[2]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 3015 [1896].
[3]) Barbier u. Grignard, Compt. rend. **147**, 597 [1908].
[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 326 [1896].
[5]) Semmler u. Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 234 [1904].
[6]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **91**, 1736 [1907].

Schmelzp. 99—100°, Siedep.$_{20}$ = 195—205° (optisch inaktiv); Schmelzp. 114—115°, Siedep.$_{25}$ = 198—200°, α_D = —7° (33proz. alkoholische Lösung) (l-Mod. aus d-Pinonsäure); entsteht beim Erhitzen von Pinonsäure mit alkoholischem Kali auf 280° während mehrerer Stunden[1]).

Pinoylameisensäure $C_{10}H_{14}O_5$

```
              CH
             /  \
            /    \
        H2C        CH2
         | H3C-C-CH3 |
         |           |
        HC          COOH
           \
            \
             CO
             |
             COOH
```

Schmelzp. 78—80°; entsteht bei der Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat direkt[2]) oder durch weitere Oxydation der Pinonsäure[3]). — **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{14}O_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ hat Schmelzp. 192,5°.

Oxyhomopinsäure $C_{10}H_{16}O_5$

```
              CH
             /  \
            /    \
        H2C        CH2
         | H3C-C-CH3 |
         |           |
        HC          COOH
           \
            \
             CHOH
             |
             COOH
```

Schmelzp. 130—133°; durch Reduktion des Natriumsalzes der Pinoylameisensäure mittels Natriumamalgam[4]).

Homoterpenoylameisensäure $C_{10}H_{14}O_5$

```
              CH
             /  \
            /    \
        H2C        CH2
         | H3C-C-CH3 |
         |     O     |
        H2C         CO
           \
            \
             CO
             |
             COOH
```

Schmelzp. 126—129°, leichtlöslich in heißem Wasser; entsteht durch Invertierung der Pinoylameisensäure mit 10proz. Schwefelsäure[5]). — **Oxim** $C_{10}H_{14}O_4$: NOH schmilzt bei 170°.

---

[1]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 409 [1897]; **33**, 2661 [1900].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1911 [1896].

[3]) Ertschikowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2079 Anm. [1899].

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2789 [1896].

[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1916 [1896].

Homoterpenylsäure $C_9H_{14}O_4$

```
              CH
           /  |  \
     H2C      |     CH2
      |  H3C-C-CH3
      |           O
     H2C            CO

          COOH
```

Schmelzp. 98—101°; aus Homoterpenoylameisensäure mittels Bleisuperoxyd in schwach schwefelsaurer Lösung[1]).

Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$

```
              CH
           /      \
     H2C             CH2
      |  H3C-C-CH3    |
               \      |
                O     |
  HOOC               CO
```

Schmelzp. 88—90° (wasserfrei); ist das Oxydationsprodukt der Homoterpenylsäure mit Salpetersäure[2]). — Neben dieser Säure enthält das Oxydationsgemisch die

Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$

```
              CH
           /  |  \
  HOOC        |     CH2
         H3C-C-CH3   |
                O    |
                    CO
```

Schmelzp. 172—173°. — Sowohl die Terpenyl- wie die Terebinsäure wurden auch durch Synthese erhalten[3]) und somit ihre Konstitution sichergestellt.

α-Ketoisocamphoronsäure $C_9H_{12}O_7$

```
              CH
           /  |  \
      OC      |     CH2
      |  H3C-C-CH3   |
      |       |      |
  HOOC        |     COOH
            COOH
```

Schmelzp. 186—187°; entsteht aus der Pinoylameisensäure durch Oxydation mittels alkalischer Brom- oder Chlorlösung[4]). — Bei ihrer Reduktion mittels Natriumamalgam[4]) bildet sich das

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1916 [1896].
[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2789 [1896].
[3]) Simonsen, Journ. Chem. Soc. **91**, 184 [1907]; vgl. Haller u. Blanc, Compt. rend. **142**, 1471 [1906].
[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2790, 2792 [1896].

Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$

```
                CH
         /      |      \
     HC         |         CH2
     |  \ H3C-C-CH3        |
     |     O    |         COOH
     |          |
   HOOC         CO
```

Schmelzp. 185—186°.

dl-Pinsäure $C_9H_{14}O_4$

```
               CH
              /  \
            /      \
     H2C              CH2
      |   H3C-C-CH3    |
      |     /          |
     HC                COOH
        \
           COOH
```

Schmelzp. 101—102,5°, ist das Oxydationsprodukt der Pinonsäure mittels alkalischer Bromlösung[1]). Optisch aktive Pinsäure wurde durch Oxydation des Myrtenols mittels Kaliumpermanganat erhalten[2]).

Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$

```
               CH
             / |  \
           /   |    \
     H2C       |      CHOH
      |   H3C-C-CH3    |
      |                |
     HC                COOH
        \
           COOH
```

Schmelzp. 193—194°, wurde durch Bromierung der Pinsäure und Verseifung des gebromten Produktes dargestellt[3]).

Aldehydsäure $C_8H_{12}O_3$

```
               CH
             / |  \
           /   |    \
     H2C       |      CHO
      |   H3C-C-CH3
      |     /
     HC
        \
           COOH
```

ist das Oxydationsprodukt der Oxypinsäure mittels Bleisuperoxyd[4]). — Ihr **Semicarbazon** $C_8H_{12}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ schmilzt bei 188—189°.

---

1) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 25 [1895].
2) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1366 [1907].
3) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 328, 1908 [1896].
4) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1909, 2787 [1896].

Norpinsäure $C_8H_{12}O_4$

```
              CH
           /  |  \
      H2C     |    COOH
       |  H3C-C-CH3
       |    /
      HC
        \
          COOH
```

Schmelzp. 173—175°, aus eben erwähnter Aldehydsäure sowie direkt aus Pinen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehend[1]).

Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$

```
              CH
           /  |  \
      H2C     |    COOH
       |  H3C-C-CH3
       |    /
      HC
        \
          CO
          |
          CH3
```

Schmelzp. 128—129°; befindet sich unter den Oxydationsprodukten des Pinens mit Kaliumpermanganat[1]).

Isoketocamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$

```
              CH
           /  |  \
      H2C     |    CH2
       |  H3C-C-CH3 |
    HOOC      |    COOH
              |
              CO
              |
              CH3
```

Schmelzp. 128—129°, wurde bei der Oxydation der Pinonsäure mittels Chromsäure erhalten[2]); sie gibt ein schwerlösliches **Kupfersalz.**

Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$

```
              CH
           /  |  \
      H2C     |    CH2
       |  H3C-C-CH3 |
    HOOC      |    COOH
              COOH
```

Schmelzp. 166—167°; entsteht wie die vorhergehende Säure gleichzeitig bei der Oxydation des Pinens mittels Kaliumpermanganat[4]); sie bildet ein leichtlösliches **Kupfersalz.**

---

1) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 881 [1896].

2) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1347 [1895]. — Thiel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 922 [1893]. — Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2078 [1899].

Dimethyltricarballylsäure $C_8H_{12}O_6$

```
              CH
             /|\
            / |  \
     HOOC/    |   \CH2
       H3C-C-CH3  |
              |   COOH
              |
            COOH
```

Schmelzp. 149—151°; durch Oxydation der Pinonsäure mit Kaliumpermanganat[1]) oder durch Oxydation der α-Ketoisocamphoronsäure mittels Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung[2]).

Lacton der α-Oxydimethyltricarballylsäure $C_8H_{10}O_6$

```
              CH
             /|\
            / |  \
     HOOC/    |   \CH
       H3C-C-CH3 / |
              |  /  |
              | O  COOH
              |/
             CO
```

Schmelzp. 207°, aus Dimethyltricarballylsäure und Brom und darauffolgende Behandlung des entstandenen Bromproduktes mit heißem Wasser[3]).

Oxydimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5$

```
          CHOH
          |\
          | \
          |  \COOH
     H3C-C-CH3
          |
        COOH
```

ist in der Mutterlauge der Oxydationsprodukte der Pinonsäure mittels Kaliumpermanganat enthalten[4]); sie wurde zur Charakterisierung mittels Jodwasserstoff reduziert zur

Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$

```
          CH2
          |\
          | \
          |  \COOH
     H3C-C-CH3
          |
        COOH
```

Schmelzp. 145°. Bei der Oxydation des Pinens mit Chromylchlorid[5]) wurde ein

Aldehyd $C_9H_{15} \cdot CHO$, Schmelzp. 32—33°, Siedep.$_{755}$ = 205—207°, erhalten, dessen **Semicarbazon** $C_9H_{15} \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bei 191° schmilzt, und der sich leicht zu einer **Säure** $C_9H_{15} \cdot COOH$, Schmelzp. 117°, oxydieren läßt. Gleichzeitig mit dem Aldehyd entsteht noch ein

Keton $C_9H_{14}O$, Siedep.$_{757}$ = 209—210°, n_D = 1,4760, dessen **Semicarbazon** $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ den Schmelzp. 226—227° zeigt.

---

1) Tiemann u. Semmler, a. a. O.

2) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2792 [1896].

3) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2794 [1896].

4) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1350 [1895].

5) Henderson, Gray u. Smith, Journ. Chem. Soc. **83**, 1299 [1903]. — Henderson u. Heilbron, Journ. Chem. Soc. **93**, 288 [1908]; vgl. Étard, Chem. Centralbl. **1893**, I, 648.

Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Pinen[1]) wurde der Alkohol

Pinenol $C_{10}H_{16}O$, Siedep.$_{740}$ = 225°, d_0 = 0,9952, n_D = 1,497, optisch aktiv, erhalten; aus ihm entsteht durch Oxydation mittels Chromsäure das Keton

Pinenon $C_{10}H_{14}O$, Siedep.$_{42}$ = 132°, d_0 = 0,9953, n_D = 1,5002.

Pinenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16} \cdot NOCl)_2$

```
              CH                                 CH
            /    \                              /   \
      H2C          CH2                    H2C          CH2
        | H3C-C-CH3 |                       | H3C-C-CH3 |
        |           |                       |           |
      HC            CH — N — O — HC                      
         \         /     |        \         /
              CCl        NO            CCl
               |                        |
              CH3                      CH3
```

Schmelzp. 103—105°; nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 115°; optisch inaktiv. Man fügt zu einem Gemenge von gleichen Teilen (je 50 g) Terpentinöl, Eisessig und Äthylnitrit unter starker Kühlung allmählich 15 g konz. Salzsäure[2]), worauf sich das Bisnitrosochlorid nach einiger Zeit in Form weißer Krystalle abscheidet. Durch Lösen in Chloroform und Hinzufügen von Methylalkohol, in dem es schwer löslich ist und deshalb durch ihn ausgeschieden wird, kann es gereinigt werden. — Die bimolekulare Struktur des Nitrosochlorids wurde von v. Baeyer[3]) erkannt.

Läßt man das Pinenbisnitrosochlorid längere Zeit in ätherischer Lösung, die mit Salzsäure gesättigt ist, stehen[4]), so wird das Bisnitrosochlorid gespalten unter Bildung von **Hydrochlorcarvoxim** $C_{10}H_{14} \cdot HCl : NOH$, Schmelzp. 132°.

Pinennitrolamin $C_{10}H_{18}ON_2$

```
              CH
            /    \
      H2C          CH2
        | H3C-C-CH3 |
        |           |
      HC            C:NOH
         \         /
            C · NH2
            |
            CH3
```

Schmelzp. 123—125° (mit $1^1/_2$ Mol. H_2O), Schmelzp. 137° (wasserfrei); es wurde erhalten beim Schütteln der absolut alkoholischen Lösung von Pinenbisnitrosochlorid mit konz. Ammoniak unter schwacher Erwärmung auf ca. 45° bis zur Lösung[5]). — Das **Chloroplatinat der Base** $(C_{10}H_{18}ON_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ zersetzt sich bei 185°; das Oxalat $(C_{10}H_{18}ON_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$ schmilzt bei 235°; **Acetylpinennitrolamin** $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix} C : NOH \\ C(CH_3) \cdot NH \cdot COCH_3 \end{matrix}\right.$ hat Schmelzp. 224°; **Dibenzoylpinennitrolamin** $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix} C : NO \cdot COC_6H_5 \\ C(CH_3) \cdot NH \cdot COC_6H_5 \end{matrix}\right.$, Schmelzp. 167°. Weitere Derivate siehe in der Originalarbeit. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure liefert das Nitrolamin **Pinocamphon** $C_{10}H_{16}O$.

---

[1]) Genvresse, Compt. rend. **130**, 918 [1900].

[2]) Tilden, Jahresbericht d. Chemie **1874**, 214; **1875**, 390; **1877**, 427; **1878**, 979; **1879**, 396; Journ. Chem. Soc. **85**, 759 [1904]. — Wallach, Annalen d. Chemie **253**, 251 [1889]. — v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 648 [1895].

[3]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 648 [1895].

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 12 [1896].

[5]) Leach, Journ. Chem. Soc. **91**, 1 [1907].

Pinennitrolpropylamin $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix}C:NOH\\C(CH_3)\cdot NHC_3H_7\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 96°; entsteht durch Erwärmen des Bisnitrosochlorids mit Propylamin in alkoholischer Lösung[1]).

Pinennitrolamylamin $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix}C:NOH\\C(CH_3)\cdot NHC_5H_{11}\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 105—106°; aus Pinenbisnitrosochlorid und Amylamin[1]).

Pinennitrolallylamin $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix}C:NOH\\C(CH_3)\cdot NHC_3H_5\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 94°; aus Bisnitrosochlorid und Allylamin[1]).

Pinennitrolbenzylamin $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix}C:NOH\\C(CH_3)\cdot NHCH_2C_6H_5\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 122—123°; aus Bisnitrosochlorid und Benzylamin[1]).

Pinennitrolpiperidin $C_7H_{12}\left\langle\begin{matrix}C:NOH\\C(CH_3)\cdot NC_5H_{10}\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 118—119°; aus Bisnitrosochlorid und Piperidin[2]). Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion Nitrosopinen[3]).

Aromatische Basen, wie z. B. Anilin, bilden bei ihrer Einwirkung auf das Bisnitrosochlorid keine Nitrolamine, sondern regenerieren Pinen[4]).

Nitrosopinen $C_{10}H_{14}:NOH$

```
            CH
          /    \
     H2C    |    CH2
       | H3C-C-CH3 |
       |           |
      C           C:NOH
                 /
            C
            |
            CH3
```

Schmelzp. 132°, aus Essigäther monokline Krystalle[5]), optisch inaktiv; es entsteht durch Erwärmen des Bisnitrosochlorids mit alkoholischem Kali[6]) oder durch Kochen des Bisnitrosochlorids mit Natriumäthylat am Rückflußkühler[7]). Es löst sich in Alkalien und in Säuren und gibt beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin und Carvacrol[8]). Aus seiner Lösung in Alkalien läßt sich ein **Methyläther** $C_{10}H_{14}:NOCH_3$ gewinnen. — Durch Reduktion mittels Na und Amylalkohol kommt man zum Pinocamphylamin. — Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Nitrosopinen entstand in geringer Ausbeute das **Carvopinon** $C_{10}H_{14}O$, Siedep.$_{12}$ = 92 bis 94°[9]).

Pinylamin $C_{10}H_{15}\cdot NH_2$

```
            CH
          /  |
     H2C         CH2
        H3C-C-CH3 |
                  |
      C          /CH·NH2

            C
            |
            CH3
```



[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 130 [1889]; **268**, 216 [1892].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 253 [1888].
[3]) Golubew, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **40**, 1015; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1865.
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 132 [1889]; **258**, 343 [1890].
[5]) Maskelyne, Jahresbericht d. Chemie **1879**, 396. — Hintze, Annalen d. Chemie **252**, 133 [1889].
[6]) Tilden, Jahresbericht d. Chemie **1875**, 390.
[7]) Wallach u. Lorentz, Annalen d. Chemie **268**, 198 [1892].
[8]) Urban u. Kremers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Referat 793 [1894]. — v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 646 [1890]. — Mead u. Kremers, Amer. Chem. Journ. **17**, 607 [1895].
[9]) Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2223 [1885].

Siedep. 207—208°, Siedep.$_{22-23}$ = 98—99°, d_{17} = 0,943; entsteht bei der Reduktion des Nitrosopinens mittels Zinkstaub und Eisessig[1]). — Das **salzsaure Salz der Base** vom Schmelzp. 229—230° liefert bei seiner trocknen Destillation **Cymol** $C_{10}H_{14}$ und eine **Verbindung** $C_{10}H_{16}O$, deren **Oxim** $C_{10}H_{16} : NOH$ bei 87—88° schmilzt. — **Pinylaminnitrit** $C_{10}H_{15} \cdot NH_2 \cdot NO_2H$, Schmelzp. ca. 125°, wurde aus dem salzsauren Salz des Pinylamins und Natriumnitrit dargestellt[2]); bei seiner Zersetzung in wässeriger Lösung erhält man Pinocarveol.

Pinocarveol $C_{10}H_{16}O$

```
            CH
           /|\
          / | \
      H2C   |   CH2
       |  H3C-C-CH3
       |   /    |
      HC        CHOH
        \      /
         \    /
           C
           ‖
          CH2
```

Siedep. 215—218°, d_{22} = 0,978, n_D = 1,49787; es entsteht, wie eben beschrieben, aus dem Pinylaminnitrit, ferner analog bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das salpetersaure Salz des Pinylamins in wässeriger Lösung[3]). Im veresterten Zustande findet sich das Pinocarveol in den hochsiedenden Anteilen des Öles von *Eucalyptus Globulus*.

Pinocarvon $C_{10}H_{14}O$, Siedep.$_{12}$ = 95°, d_{20} = 0,984, n_D = 1,5050; es wird bei der Oxydation des Pinocarveols mittels Chromsäure in Eisessiglösung gebildet[4]). — **Semicarbazon** $C_{10}H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ hat Schmelzp. 204°. — **Oxim** $C_{10}H_{14} : NOH$, Schmelzp. 98°, gibt bei der Reduktion mit Na und Alkohol nicht Pinylamin, sondern eine diesem **isomere Base** $C_{10}H_{15} \cdot NH_2$ vom Siedep.$_{12}$ = 87—88°, deren **Harnstoff** feine Nädelchen vom Schmelzp. 99—100° bildet; demnach ist bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pinylamin eine Bindungsverschiebung eingetreten, wie sie in den angegebenen Formeln des Pinylamins und des Pinocarveols zu erkennen ist.

Pinocamphon $C_{10}H_{16}O$

```
            CH
           /|\
          / | \
      H2C   |   CH2
       |  H3C-C-CH3
       |   /    |
      HC        CO
        \      /
         \    /
           CH
           |
          CH3
```

Siedep. 211—213°, d_{21} = 0,959, n_D = 1,47273; bildet sich bei der Reduktion des Nitrosopinens mittels Zinkstaub und Eisessig neben dem Pinylamin[5]). — **Oxim** $C_{10}H_{16} : NOH$ schmilzt bei 86—87°. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ hat Schmelzp. 208°. — **l-Pinocamphondibromid** $C_{10}H_{14}OBr_2$, Schmelzp. 93—94°, entsteht als gut krystallisierendes Produkt bei der Einwirkung von Brom auf Pinocamphon[6]). — Das Pinocamphon wurde in neuester Zeit in der Natur aufgefunden, und zwar im Ysopöl[6]) als optisch aktive (l-Mod.)

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **258**, 346 [1890]; **268**, 197 [1892]; **300**, 287 [1898].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **353**, 320 [1907].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 149 [1893]; **279**, 387 [1894]; **300**, 286 [1898]; **346**, 221 [1906]; Nachrichten Königl. Ges. Wiss. Göttingen **1905**, I, 3.

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **346**, 221 [1906]; **353**, 320 [1907].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **268**, 210 [1892]; **300**, 287 [1898]; **313**, 367 [1900]; **346**, 221 [1906].

[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 121.

Verbindung. Durch Oxydation dieses natürlichen Pinocamphons wurde **l-Pinonsäure**, Schmelzp. 69,5—70,5°, erhalten.

Pinocampheol $C_{10}H_{18}O$ ist der dem Pinocamphon entsprechende Alkohol, Siedep. 218 bis 219°, $d_{20} = 0,9655$, $n_D = 1,48612$; er wird aus dem Pinocamphon durch Reduktion mittels Na in wässerigem Äther erhalten[1]). — Der **Xanthogensäureester des Alkohols** $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C \cdot S \cdot S \cdot CH_3$, Schmelzp. 60,5—61°, regeneriert bei der Destillation Pinen[2]).

Pinocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$

```
              CH
            / | \
        H2C   |   COOH
         | H3C-C-CH3
         |
        HC        COOH
           \    /
             CH
             |
             CH3
```

entsteht neben der α-Pinonsäure bei der Oxydation des Pinocamphons[2]).

Pinocamphylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$, Siedep. 198—199°, wasserklare Flüssigkeit; es entsteht bei der Reduktion des Pinocamphonoxims mittels Na und Alkohol[2]) oder in besserer Ausbeute aus dem Nitrosopinen[3]). — Der **Harnstoff des Pinocamphylamins** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONH_2$ schmilzt bei 204°, sein **Chlorhydrat** $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$ schmilzt unter Zersetzung bei 300°; sein **Pikrat** $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ schmilzt bei 208°.

Pinocamphonitril $C_{10}H_{15}N$, Siedep. 224—226°; durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder durch Wasserentziehung mittels P_2O_5 aus Pinocamphonoxim[4]). Das Nitril läßt sich zu einer **Pinocampholensäure** $C_9H_{15} \cdot COOH$ verseifen.

Pinennitrosocyanid $C_{10}H_{15}CN : NOH$

```
              CH
            / | \
        H2C   |   CH2
         | H3C-C-CH3 |
         |           |
        HC        C : NOH
           \    /
             CCN
             |
             CH3
```

Schmelzp. 170°; entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Pinenbisnitrosochlorid[5]). — Das Cyanid gibt mit Na und Jodmethyl einen **Methyläther** $C_{10}H_{15}CN : NOCH_3$, Schmelzp. 67°. — Bei der Reduktion des Cyanids mittels Na und Alkohol entsteht Pinylamin.

Durch die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Pinenbisnitrosochlorid[6]) wurde eine **Verbindung** $C_{12}H_{17}O_3N_2 = C_7H_{12}\left<\begin{array}{l}C : NO \text{———} CO\\ C(CH_3) \cdot NH \cdot CO\end{array}\right>NH$, Schmelzp. 238—240°, erhalten; aus dieser entsteht auf Umwegen (vgl. Originalarbeit) das

Pinyl-ψ-semicarbazid $C_7H_{12}\left<\begin{array}{l}CH \cdot N(NH_2)\\ C(CH_3) \cdot NH\end{array}\right>CO$, Schmelzp. 209° (aus Alkohol), dessen NH_2-Gruppe mit Aldehyden und Ketonen in essigsaurer Lösung in Reaktion gebracht

1) Wallach, a. a. O.

2) Tschugajew, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **39**, 1324; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1179.

3) Tilden u. Stepheard, Journ. Chem. Soc. **89**, 1560 [1906].

4) Wallach, Annalen d. Chemie **313**, 368 [1900].

5) Tilden u. Burrows, Proc. Chem. Soc. **18**, 161 [1902].

6) Leach, Journ. Chem. Soc. **91**, 10 [1907].

werden kann. — **Benzyliden-pinyl-ψ-semicarbazon** $C_7H_{12}<\begin{smallmatrix}CH \cdot N(N:CHC_6H_5)\\C(CH_3)\text{———}NH\end{smallmatrix}>CO$ hat Schmelzp. 180°. — **Salicyliden-pinyl-ψ-semicarbazon** $C_{18}H_{23}O_2N_3$ zeigt Schmelzp. 252°. Weitere Pseudosemicarbazone siehe in der Originalarbeit.

Pinenbisnitrosobromid $(C_{10}H_{16} \cdot NOBr)_2$, Schmelzp. 91—92°, wird wie das Nitrosochlorid gewonnen und ist diesem analog konstituiert[1]).

Nitroterebenthen $C_{10}H_{15}NO_2$ entsteht in wenig reinem Zustande bei der Behandlung des Pinens mittels salpetriger Säure; durch Reduktion wurde es in **Amidoterebenthen** $C_{10}H_{17}N$, Siedep.$_{12}$ = 95°, d_{19} = 0,9325, n_D = 1,4960, übergeführt[2]).

Durch Kochen von Pinen mit krystallisierter Arsensäure[3]) am Rückflußkühler werden ca. 60% Terpinen, ferner Cymol und Terpineol gebildet.

Formaldehyd reagiert mit Pinen[4]) unter Bildung eines **Alkohols** $C_{11}H_{18}O$, Siedep. 232 bis 236°, d_{20} = 0,961.

Bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf Pinen[5]) entsteht das **Pinenpikrat** $C_{10}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$; durch Trichloressigsäure[6]) eine **Verbindung** $C_{10}H_{16} \cdot 2\,CCl_3COOH$ vom Schmelzp. 104°; durch Oxalsäure und Salicylsäure entstehen **Ester des Borneols,** deren Bildung durch Zusatz geringer Mengen einer anorganischen Säure vermehrt werden kann[7]).

Dioxypinen $C_{10}H_{16}O_2$

```
              CH
           /      \
       H2C    |    CH2
        |  H3C-C-CH3 |
        |     H      |
       OC           COH
           \      /
              C
              |
             CH3
```

Siedep.$_5$ = 145°, d_0 = 1,069, von ev. nebenstehender Konstitution, wurde gelegentlich der Untersuchungen über die Einwirkung des Mercuriacetats auf die Propenyl- oder Allylgruppe erhalten[8]). — **Oxim** $C_{10}H_{16}O : NOH$, Schmelzp. 138,5°; **Semicarbazon** $C_{10}H_{16}O : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 175—176°; das **Phenylisocyanatadditionsprodukt** $C_{10}H_{16}O_2 \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 125°. — Durch Oxydation des Dioxypinens in saurer Lösung mittels Kaliumpermanganat, wurde Terpenylsäure erhalten; Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt zur Bildung von Carvacrol.

Firpen.

$C_{10}H_{16}$.

Vorkommen: Der Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation des rohen Harzes der Douglas-Fichte (*Pseudotsuga taxifolia*) gewonnen[9]).

Eigenschaften: Siedep. 153—153,7°, d_{20} = 0,8598, $n_{D_{20}}$ = 1,47299, $[\alpha]_D$ = —47,2°.

Derivate: **Firpenhydrochlorid** $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, Schmelzp. 130—131°; es ist zum Unterschied vom Hydrochlorid des Pinens, mit dem das Firpen sonst große Ähnlichkeit aufweist,

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **245**, 251 [1888]; **253**, 251 [1889].

[2]) Pesci u. Bettelli, Gazetta chimica ital. **16**, 237 [1886]. — Wallach, Annalen d. Chemie **346**, 243 [1906].

[3]) Genvresse, Compt. rend. **134**, 360; Chem. Centralbl. **1902**, I, 659, 1296.

[4]) Kriewitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 57 [1899].

[5]) Lextreit, Compt. rend. **102**, 555 [1886]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, Ref. 237.

[6]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 368 [1896].

[7]) D. R. P. 67 255.

[8]) Balbiano u. Paolini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2995 [1902]; **36**, 3575 [1903]; Gazetta chimica ital. **36**, I, 301.

[9]) Frankforter u. Frary, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1461; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1843.

leichter flüchtig und löslicher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; auch ist sein Verhalten gegen Chlor ein von demjenigen der Pinenverbindungen abweichendes.

Firpenhydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot HBr$, Schmelzp. 102°, sehr flüchtig, löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

Mit Nitrosylchlorid konnte im Gegensatze zu Pinen kein krystallisiertes Bisnitrosochlorid erhalten werden.

Nopinen (β-Pinen) = 1 Methen-7, 7-dimethylbicyclo-[1, 1, 3]-hepten.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$.

```
            CH
         /  |  \
     H2C    |    CH2
      | H3C-C-CH3 |
     HC           CH2
         \      /
            C
            ||
            CH2
```

Vorkommen: Das Nopinen ist ein häufiger Begleiter des Pinens in den Terpentin- und Kienölen[1]), ferner wurde es im Ysopöl[2]) nachgewiesen.

Darstellung: Auf synthetischem Wege wurde Nopinen aus dem Nopinon durch Behandlung mit Bromessigester und Zink usw. erhalten[3]); erwärmt man die im Laufe der Reaktion entstandene Nopinolessigsäure $C_{11}H_{18}O_3$, Schmelzp. 83—85°, mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so entstehen zwei ungesättigte Säuren, von denen die eine sofort in CO_2 und β-Pinen zerfällt.

Eigenschaften: Siedep. ca. 160—165°, $d_{20} = 0{,}868$—$0{,}870$, $n_D =$ ca. 1,470.

Derivate: Nopinenglykol $C_{10}H_{16}(OH)_2$

```
            CH
         /  |  \
     H2C    |    CH2
      | H3C-C-CH3 |
     HC           CH2
         \      /
           COH
            |
           CH2OH
```

Schmelzp. 76—78°; bei der gemäßigten Oxydation von Nopinen mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung[4]).

---

[1]) Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **32**, 8 [1908]; Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1908**, 99, 119. — Ahlström u. Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1441 [1906].

[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 119.

[3]) Wallach, Nachrichten d. Königl. Ges. d. Wiss. Göttingen **1908**, 253; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1593; Annalen d. Chemie **363**, 1 [1908].

[4]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2274 [1894].

Nopinsäure $C_{10}H_{16}O_3$

```
              CH
           /  |  \
       H2C    |    CH2
        | H3C-C-CH3
       HC           CH2
           \      /
              COH
               |
              COOH
```

Schmelzp. 126—128°, entsteht durch Oxydation des Nopinens mit Kaliumpermanganat[1]). Sie bildet ein in Natronlauge schwerlösliches Natriumsalz, das Wallach[2]) zur Abscheidung aus den Oxydationsprodukten des Nopinens verwandte.

Nopinon $C_9H_{14}O$

```
              CH
           /  |  \
       H2C    |    CH2
        | H3C-C-CH3 |
       HC           CH2
           \      /
              CO
```

Siedep. 209°, $d_{20} = 0,981$, $n_{D_{20}} = 1,4787$, $[\alpha]_{D_{18}} = +18,48°$; aus der Nopinsäure mittels PbO_2 in essigsaurer Lösung[3]) oder durch Oxydation des in Wasser gelösten nopinsauren Natriums mittels Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure, wobei das entstandene Nopinon sofort mit Wasserdämpfen abgetrieben werden muß[2]); es entsteht ferner durch Destillation der Nopinsäure im Vakuum unter CO_2-Abspaltung[4]). — **Nopinonoxim** $C_9H_{14} : NOH$ ist ölig; **Semicarbazon** $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ hat Schmelzp. 188,5°; **Benzylidenverbindung** $C_8H_{12}O > C : CHC_6H_5$ schmilzt bei 106°.

Pinakon des Nopinons $C_{18}O_{30}O_2$, Siedep.$_{11}$ = 195—200°, Schmelzp. 106—107°; entsteht bei der Reduktion des Nopinons in feuchter ätherischer Lösung mittels Na[2]). Gleichzeitig mit dem Pinakon entsteht ein Gemisch zweier Alkohole $C_9H_{16}O$, von denen der eine, das **α-Nopinol,** bei 102° schmilzt und bei 204—205° siedet, während der zweite, das **β-Nopinol,** flüssig bleibt; es ist zweifelhaft, ob diese Alkohole noch zum Pinentypus gehören.

Durch Behandlung des Nopinons mit Methylmagnesiumjodid nach Grignardscher Methode gelangte Wallach[2]) zum

Methyl-1-nopinol (Pinenhydrat) $C_{10}H_{17}OH$

```
              CH
           /  |  \
       H2C    |    CH2
        | H3C-C-CH3 |
       HC           CH2
           \      /
              COH
               |
              CH3
```

[1]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 25, 1923 [1896].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **356**, 229 [1907].
[3]) v. Baeyer u. Villiger, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1927 [1896].
[4]) Wagner u. Ertschikowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 881 [1896].

Schmelzp. 58—59° (verfilzte Nadeln), Siedep. 204—205°, $[\alpha]_D = -4{,}99°$, von campherähnlichem Geruch. — Versuche zur Wasserabspaltung aus diesem tertiären Alkohol führten zu Derivaten der Limonenreihe, ebenso die Einwirkung von HCl in Eisessiglösung. Mittels PCl_5 ließ sich die OH-Gruppe durch Cl ersetzen, so daß das entstehende Chlorid als wahres **Pinenmonohydrochlorid** $C_{10}H_{17}Cl$, $Siedep._{13} = 95—105°$, anzusprechen ist.

Wallach[1]) versuchte aus dem Nopinon, nach der Methode mittels Bromessigester in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Zink, Wasserabspaltung aus dem dabei entstehenden Oxyester mittels Kaliumbisulfat und Destillation der resultierenden Säure $C_{11}H_{16}O_2$, $Siedep._{13} = 190—210°$, unter gewöhnlichem Druck zur Abspaltung von CO_2 zum Nopinen zu gelangen. Es wurde ein semicyclischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Siedep. 158°, $d_{20} = 0{,}8630$, $n_{D_{20}} = 1{,}4699$, $\alpha_D = +15{,}93°$ erhalten, der sich aber auf Grund der mit ihm bei der Oxydation erhaltenen Resultate als verschieden vom Nopinen erwies. Die durch Oxydation entstehende **Säure** $C_{10}H_{16}O_3$ schmilzt bei 154—155° und liefert bei weiterer Oxydation mit Übermangansäure ein vom Nopinon verschiedenes Keton $C_9H_{14}O$, Schmelzp. 60°; dessen **Semicarbazon** $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bei 206—207° schmilzt. Bei der Hydratation des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ nach der Methode von Bertram und Walbaum entstand ein **Alkohol** $C_{10}H_{18}O$, Schmelzp. 62—63°, Siedep. 202—204°, durch dessen Oxydation ein **Keton** $C_{10}H_{16}O$ entstand, dessen **Semicarbazon** $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bei 220—221° schmolz. Aus diesen Reaktionen ist ersichtlich, daß eine Umlagerung des β-Pinens in ein Fenchen stattgefunden hat (vgl. Fenchene). — Über weitere Synthesen aus Nopinon mittels Magnesiumjodäthyl und -propyl, die zu homologen Verbindungen der Terpenreihe führen, vgl. die Originalarbeit.

Homoterpenylsäure $C_9H_{14}O_4$

CH
H_2C CH_2
$H_3C—C—CH_3$
O
H_2C CO
COOH

Schmelzp. 100—103°, ist das Oxydationsprodukt[2]) des Nopinons mit konz. Salpetersäure; ihre Konstitution wurde durch Synthese sichergestellt[3]).

Bromtetrahydrocuminsäure $C_{10}H_{15}BrO_2$

CH
H_2C CH_2
$H_3C—C$ CH_2
H_2C CH_2
CBr
COOH

Schmelzp. 175°, bildet sich, wenn man auf in Eisessig gelöste Nopinsäure Eisessig-Bromwasserstoff einwirken läßt[4]). — Das Br-Atom läßt sich unter gleichzeitigem Austritt des benachbarten H-Atoms dem Molekül mit Silberacetat entziehen, so daß man zur **α-Dihydrocuminsäure** $C_{10}H_{14}O_2$ gelangt; eine dieser α-Säure isomere **β-Dihydrocuminsäure** $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmelzp. 130—133°, $Siedep._{14} = 176°$, entsteht beim Erhitzen von Nopinsäure mit 25proz. Schwefelsäure.

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **357**, 49 [1907].
[2]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1928 [1896].
[3]) Simonsen, Journ. Chem. Soc. **91**, 184 [1907].
[4]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1925 [1896].

Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$

H_3C CH_3
CH
C
HC CH
HC CH
C
COOH

Schmelzp. 116—118°; entsteht durch Oxydation der Dihydrocuminsäure in überschüssiger Natronlauge mit Ferricyankalium[1]).

Nopinolglykol $C_{10}H_{18}O_3$

CH
H_2C CH_2
H_3C-C-CH_3
O
HC CH_2
COH
CH_2OH

Schmelzp. 126—127°; durch Behandlung des Nopinens mit unterchloriger Säure und Schütteln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung[2]).

Camphen = 6-Methen-5, 5-dimethylbicyclo-[1, 2, 2]-hepten.

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{10}H_{16}$.

CH
H_3C C CH_2
H_3C CH_2
$H_2C=C$ CH_2
CH

Vorkommen: Im Nadelöl der Douglastanne[3]), im Öl von *Juniperus phoenicea* L.[4]), im ätherischen Öl aus *Abies sibirica*[5]), im Zypressenöl[6]) (*Cupressus sempervirens* L.), im französischen und amerikanischen Terpentinöl[7]), Citronellöl[8]) (*Andropogon nardus* L.) Ingweröl[9])

[1]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1925 [1896].
[2]) Wagner u. Slawinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2082 [1899].
[3]) J. W. Brandel, Pharmaceut. Review **26**, 326; Chem. Centralbl. **1909**, I, 293.
[4]) Rodié, Bulletin de la Soc. chim. III, **35**, 922 [1906].
[5]) Golubeff, Chem. Centralbl. **1888**, 1622. — Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **27**, 73 [1903]; **31**, 1198 [1907].
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 30.
[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 68.
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1893**, 11; April **1903**, 85. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 16 [1894].
[9]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie **II**, **49**, 16 [1894].

(*Amomum zingiber* L.), Muskatnußöl[1]) (*Myristica fragrans* Houtt.), Campheröl[2]) (*Laurus camphora* L.), Citronenöl[3]) (*Citrus Limonum* Risso), Neroliöl[4]) (*Citrus Bigaradia* Risso), im süßen Orangenblütenöl und Neroli-Portugalöl[5]), im Paraguay-Petitgrainöl[6]), Bergamottöl[7]) (*Citrus Bergamia* Risso), Eucalyptusöl[8]) (*Eucalyptus globulus*), Spiköl[9]) (*Lavandula Spica* D. C.), Rosmarinöl[10]) (*Rosmarinus officinalis* L.), Baldrianöl[11]) (*Valeriana officinalis*), m Öl der japanischen Baldrianwurzel[12]) (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.), in dem Öl von *Artemisia herba alba*[13]). — Das Camphen kommt in den Ölen sowohl in optisch aktiver (d- und l-) sowie im Rosmarinöl in inaktiver Form vor.

Darstellung: Wegen seiner großen Anwendung in der Technik zur Campherbereitung sind viele Methoden zur Darstellung des Camphens ausgearbeitet worden, die fast alle auf der HCl-Abspaltung aus dem Pinenhydrochlorid oder auf der H_2O-Abspaltung aus dem Isoborneol beruhen; die erstere Methode ist die in der Technik gebrauchte. Die HCl-Abspaltung aus dem Pinenhydrochlorid geht vor sich durch Erhitzen desselben mit Natriumacetat in Eisessiglösung während 3—4 Stunden auf 200°[14]), durch Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat, NaOH in 96 proz. Alkohol während 17 Stunden auf 190°[15]), ferner beim Destillieren des Pinenhydrochlorids über mäßig heißen Natronkalk[16]) oder durch Einwirkung von Kaliumphenolat[17]). In der Technik nimmt man die Abspaltung der Salzsäure durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak, wässerigem Ammoniak oder Alkalien, durch Seifen und Basen der aliphatischen Reihe usw. vor[18]).

Aus Isobornylchlorid, das dem Pinenhydrochlorid physikalisch isomer ist, läßt sich die HCl-Abspaltung verhältnismäßig leicht bewerkstelligen; sie wurde durch Destillation über Anilin[19]) und mit anderen HCl-abspaltenden Mitteln, wie mit alkoholischer Kalilauge[20]) usw., ausgeführt.

Um aus Borneol oder Isoborneol Camphen zu gewinnen, werden die Alkohole mit P_2O_5, Kaliumbisulfat[21]) oder Zinkchlorid[22]) erhitzt. Besser wird die Abspaltung herbeigeführt durch Erwärmen von Borneol während 6—8 Stunden unter ständigem Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure auf 60—100°[23]). — Aus Bornylamin kann durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid auf 200—210° Ammoniak abgespalten werden, so daß man zum Camphen kommt.

---

1) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].
2) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 41.
3) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 34; **1903**, 24.
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 60. — Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 481 [1902].
5) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 278 [1902].
6) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 66.
7) Burgeß u. Page, Journ. Chem. Soc. **85**, 1327 [1904].
8) Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1417 [1895]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 47.
9) Bouchardat, Compt. rend. **117**, 53, 1094 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 147 [1894].
10) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 585 [1897].
11) Oliviero, Compt. rend. **117**, 1096 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 150 [1894]; **13**, 917 [1895].
12) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 18 [1894].
13) Grimal, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 694 [1904].
14) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 6 [1887]; vgl. Berthelot, Annalen d. Chemie **110**, 367 [1859].
15) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 147 [1892].
16) Marsh u. Stockdale, Journ. Chem. Soc. **57**, 961 [1890].
17) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 371 [1896].
18) Aktien-Gesellschaft vorm. E. Schering, Berlin, D. R. P. 149 791, 153 924, 154 107; Chem. Centralbl., April **1904**, 1042; Oktober **1904**, 678, 965.
19) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 233 [1885]. — Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 148 [1892].
20) Kachler, Annalen d. Chemie **197**, 96 [1879].
21) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 239 [1885].
22) Oppenheim u. Pfaff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 626 [1874]. — Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 237 [1885]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894].
23) Konowalow, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1101.

Der Übergang vom Pinenhydrochlorid bzw. vom Borneol und Isoborneol unter Systemwechsel gestaltet sich folgendermaßen:

```
        CH                            CH                        CH
      /    \                        / | \                     / | \
H2C/          \CH2           H2C/     |     \CH2       H2C/     |     \CH2
 |  H3C-C-CH3  |               | H3C-C-CH3 |             | H3C-C-CH3 |
H2C\          /CHCl (bzw. OH) -> HC\-----|-----/CH  ->  H2C-----|-----/CH
      \    /                        \ | /                       | /
        C                             C                         C
        |                             |                         ‖
       CH3                           CH3                       CH2
```

Pinenhydrochlorid (bzw. Borneol oder Isoborneol) — intermediär — Camphen.

Eigenschaften: Schmelzp. 51—52°, Erstarrungspunkt 50°, Siedep. 158,5—159,5°, $n_{D_{54}} = 1,45514$ (für synthetisches Camphen aus Pinenhydrochlorid[1]); Schmelzp. 53,5—54°, Erstarrungspunkt 53—52,5°, $d_{58,6/4} = 0,83808$, $n_{D_{58,6}} = 1,45314$ (für synthetisches Camphen aus Borneol). Das in der Natur aufgefundene Camphen sowie das nicht völlig gereinigte Handelsprodukt schmelzen bei 48—49°. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Molekularverbrennungswärme[2]) ca. 1470,0 Cal.; über magnetische Rotation vgl. die Originalarbeit[3]).

Verhalten des Camphens im Organismus: Bei der Verfütterung von Camphen an Kaninchen[4]) tritt Hydratisierung und gleichzeitig Oxydation des Kohlenwasserstoffs ein unter Bildung von **Camphenglykol,** welches mit einer seiner Hydroxylgruppen an Glykuronsäure gepaart wird und somit als **Camphenglykolmonoglykuronsäure** $C_{16}H_{28}O_9$ im Harn erscheint. Bei der Spaltung dieser Säure entsteht der **Camphenilanaldehyd** $C_{10}H_{16}O$.

Derivate: Das Camphen direkt in das entsprechende Hydrierungsprodukt überzuführen, das noch dem Camphensystem angehört, gelang bei der Reduktion mittels Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel[5]); es entstand das

Camphan $C_{10}H_{18}$

```
                  CH
   H3C\       /  |  \
   H3C/ C        |     CH2
        |      CH2|
 H3C—HC          |     CH2
          \      |  /
                 CH
```

Schmelzp. 60—61°.

Bei der entsprechenden Reduktion über Nickel, nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens, wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, Siedep. 164—165°, $d_{0/4} = 0,849$, erhalten[6]), der aber nicht mehr bicyclische Natur des Camphensystems haben dürfte.

Camphentrichlorid $C_{10}H_{15}Cl_3$, Schmelzp. 135°, Siedep.$_{10}$ = 130—135°, von unbekannter Konstitution, wurde beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Camphen erhalten[7]).

---

1) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 160 [1892].

2) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 412 [1892].

3) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 316 [1902].

4) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 592 [1901]. — Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 454 [1902]. — Fromm, Hildebrandt u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 189 [1902—1903].

5) Zelinsky, Berichte d. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **36**, 768 [1904].

6) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **132**, 1254 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 202.

7) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1021 [1902].

Chlorcamphen $C_{10}H_{15}Cl$, Schmelzp. 60°, von ev. einer der Konstitutionen:

```
          CH                                   CH
        / | \                                / | \
    H2C   |   CH2                        H2C   |   CH2
      | H3C-C-CH3 |        oder            | H3C-C-CH3 |
    H2C --|------CCl                     H2C --|------CH
          |    /                               |    /
          C                                    C
          ||                                   ||
          CH2                                  CHCl
```

entsteht durch Destillation des Campherdichlorids über Chinolin [1].

Bromcamphen $C_{10}H_{15}Br$

```
          CH
        / | \
    H2C   |   CH2
      | H3C-C-CH3 |
    H2C --|------CH
          |    /
          C
          ||
          CHBr
```

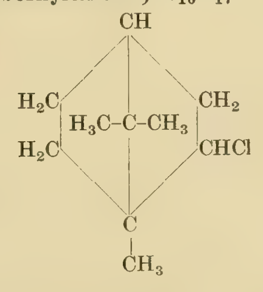
Siedep. ca. 230°, d_{15} = 1,265, n_D = 1,52605; es entsteht bei der Bromierung des Camphens in alkoholisch-ätherischer Lösung [2] oder durch Destillation des bei der Behandlung aus Camphenhydrochlorid mit Brom erhaltenen Dibromids über Chinolin [3]. — Durch Reduktion des Bromcamphens mittels Na und Alkohol entsteht Camphen [4].

Camphentribromid $C_{10}H_{15}Br_3$

```
          CH
        / | \
    H2C   |   CH2
      | H3C-C-CH3 |      (?)
    H2C --|------CH
          |    /
          CBr
          |
          CHBr2
```

Schmelzp. 77—78°, Siedep.$_{12}$ = 173—175°, n_D = 1,5777, d_{20} = 1,816; durch Hinzufügen von Brom zu der Eisessiglösung des Bromcamphens [5].

Camphenhydrochlorid (Isobornylchlorid) $C_{10}H_{17}Cl$



---

[1] Pfaundler, Annalen d. Chemie **115**, 29 [1860]. — Marsh u. Gardner, Journ. Chem. Soc. **71**, 289 [1897]; vgl. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1021 [1902].

[2] Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 235 [1885].

[3] Jünger u. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 544 [1896].

[4] Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3425 [1900].

[5] Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1020 [1902].

Schmelzp. 157°; es entsteht bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf in absolutem Äther usw. gelöstes Camphen[1]), ferner aus dem Isoborneol mittels Salzsäure[2]). Die Konstitution dieser Verbindung, als ein dem Pinenhydrochlorid physikalisch isomeres Chlorid, wurde von Semmler[3]) und in besonders eingehender Weise durch die Arbeit von Hesse[4]) bewiesen.

Camphenhydrobromid (Isobornylbromid) $C_{10}H_{17}Br$

```
            CH
         /  |  \
    H2C     |     CH2
     |   H3C-C-CH3 |
    H2C     |     CHBr
         \  |  /
            C
            |
            CH3
```

Schmelzp. 133°; analog dem Chlorid durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Camphen oder aus Isoborneol und Bromwasserstoff[5]).

Camphenhydrojodid (Isobornyljodid) $C_{10}H_{17}J$ wurde als Öl analog dem Bromid aus Camphen[6]) oder Isoborneol[7]) erhalten.

Äthylcamphen $C_{10}H_{15} \cdot C_2H_5$, Siedep.$_{742,1}$ = 197,9—199,9°, d_{20} = 0,8709; aus Campherdichlorid, Äthyljodid und Natrium[8]).

Isobutylcamphen $C_{10}H_{15} \cdot C_4H_9$, Siedep.$_{750.4}$ = 228—229°, d_{20} = 0,8644; aus Campherdichlorid, Isobutyljodid und Natrium[9]).

Isoborneol $C_{10}H_{18}O$

```
            CH
         /  |  \
    H2C     |     CH2
         H3C-C-CH3
    H2C     |     CHOH
         \  |  /
            C
            |
            CH3
```

Schmelzp. 214°; es läßt sich synthetisch aus dem Camphen durch Hydratisierung und aus dem Campher durch Reduktion darstellen. Nach der ersteren Methode wird Camphen mit einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure einige Stunden lang auf 50—60° erwärmt, wobei sich das Isobornylacetat bildet, das durch Verseifung in Isoborneol übergeführt wird[10]). Oder man läßt auf Camphen bei Gegenwart von Zinkchlorid organische Säuren einwirken und erhält so Ester des Isoborneols[11]). Aus Camphenhydrochlorid bildet sich mit Eisessig Isobornylacetat[12]). — Nach der zweiten Methode, also durch Reduktion aus dem Campher,

[1]) Berthelot, Annalen d. Chemie **110**, 367 [1859]; Annal. Suppl. II, 226. — Riban, Jahresberichte f. Chemie **1875**, 393; Annales de Chim. et de Phys. V, **6**, 363 [1875]. — Kachler u. Spitzer, Annalen d. Chemie **200**, 344 [1879].

[2]) Wagner u. Bückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2302 [1899]. — Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 201 [1902]; **68**, 117 [1903].

[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 777, 3429 [1900].

[4]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1133 [1906]; vgl. J. Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3796 [1905].

[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3428 [1900].

[6]) Kondakow u. Lutschinin, Chem.-Ztg. **25**, 132 [1901].

[7]) Brückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2320 [1899].

[8]) Spitzer, Annalen d. Chemie **197**, 132 [1879].

[9]) Spitzer, a. a. O.

[10]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894]; D. R. P. 67 255.

[11]) Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 223 [1902].

[12]) Jünger u. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 544 [1896].

wurde das Isoborneol durch Erhitzen des Camphers mit alkoholischem Kali in der Bombe erhalten[1]) oder durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol[2]). Bei diesen Reaktionen entsteht ein Gemisch zweier Alkohole, die als Borneol und Isoborneol erkannt wurden. Das Borneol zeigt eine optische Drehung, die derjenigen des angewandten Camphers gleichgerichtet ist, während das Isoborneol entgegengesetzt optisch aktiv ist; auch ist der erstere Alkohol chemischen Agenzien gegenüber stabiler.

Spaltungsversuche des aus Camphen nach oben angegebenen Methoden gewonnenen dl-Isoborneols in seine optisch aktiven Komponenten wurden ermöglicht, indem die mittels Phtalsäureanhydrid dargestellten sauren Isobornylphtalsäureester mit Menthylamin Salze liefern, die eine verschiedene Löslichkeit besitzen[3]).

Erhitzt man Isoborneol mit Zinkstaub in der Bombe[4]) auf 220°, so resultiert ein

Camphan $C_{10}H_{18}$, Schmelzp. 85° (jedoch wechselnd), Siedep. 162°, das mit dem bereits erwähnten Camphan aus Camphen und H durch Reduktion über Nickel identisch sein müßte.

Durch Oxydation des Isoborneols erhält man bei verschiedenartigster Modifizierung der Methoden stets in erster Linie Campher[5]).

Isobornylmethyläther $C_{10}H_{17} \cdot OCH_3$, Siedep. 192—193°, Siedep.$_{15}$ = 77°, d_{15} = 0,9265, n_D = 1,46643; aus Isoborneol, Methylalkohol und Schwefelsäure[6]) oder durch 5stündiges Erhitzen von Camphen, Jodmethyl und Methylalkohol auf 130—140° nach folgender Reaktionsgleichung[7]):

$$CH_3 \cdot OH + CH_3 \cdot J = CH_3 \cdot O \cdot CH_3 + HJ; \quad C_{10}H_{16} + HJ = C_{10}H_{16} \cdot HJ;$$

$$C_{10}H_{16} \cdot HJ + CH_3OH = C_{10}H_{17} \cdot OCH_3 + HJ.$$

Isobornyläthyläther $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_5$, Siedep. 203—204°, d = 0,895, n_D = 1,4589; durch Kochen eines Gemisches von Camphen, absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure während mehrerer Stunden[8]).

Isobornylformiat[9]) $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{19}$ = 106°, $d_{20\,4}$ = 1,01, n_D = 1,47164.

Isobornylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{12}$ = 102°, $d_{20\,4}$ = 0,9841, n_D = 1,46494; durch Erwärmen des Isoborneols mit Essigsäure unter Zusatz von etwas anorganischer Säure[10]) oder aus Camphen, Säure und Zinkchlorid[11]).

Isobornylisobutyrat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH(CH_3)_2$, Siedep.$_{19}$ = 132—133°, $d_{20\,4}$ = 0,9611, n_D = 1,46276, optisch inaktiv[11]).

Isobornylisovalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_2CH(CH_3)_2$, Siedep.$_{13}$ = 132—133°, $d_{20\,4}$ = 0,9506, n_D = 1,46038[11]).

Oxalsäureester des Isoborneols $C_{22}H_{34}O_4$, Schmelzp. 113—114°; wird durch direkte Behandlung des Camphens mit wasserfreier Oxalsäure erhalten[12]); der **saure Ester** wurde nicht in krystallisiertem Zustande gewonnen.

Isobornylester der Phenylcarbaminsäure $C_6H_5NH \cdot O \cdot COC_{10}H_{17}$, Schmelzp. 138 bis 139°; liefert beim Verseifen Isoborneol[13]).

---

[1]) Berthelot, Annalen d. Chemie **110**, 368 [1859]; **112**, 363 [1859]; vgl. Baubigny, Annales de Chim. et de Phys. IV, **19**, 221 [1870]. — Montgolfier, Compt. rend. **83**, 341 [1876]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2155 [1879].

[2]) Haller, Annales de Chim. et de Phys. VI, **27**, 392 [1892]. — Beckmann, Journ. f. prakt. Chemie II, **55**, 31 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, Ref. 321 [1888].

[3]) Pickard u. Littlebury, Journ. Chem. Soc. **91**, 1973 [1907]; vgl. Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 485 [1909].

[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 774 [1900].

[5]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 343 [1900].

[6]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894].

[7]) Reychler, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1125.

[8]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3430 [1900].

[9]) Bertram, D. R. P. 80 711. — Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 224 [1902].

[10]) Bertram, D. R. P. 80 711. — Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 224 [1902]; s. auch Wagner u. Brückner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2309 [1899].

[11]) Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 223 [1902].

[12]) J. Basler & Co., D. R. P. Kl. 12o, 193 301; Chem. Centralbl. **1908**, I, 998.

[13]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 5 [1894].

Isoborneolchloral $CCl_3 \cdot COH \cdot OHC_{10}H_{17}$, flüssig; entsteht beim Erhitzen von einem Teil Isoborneol mit zwei Teilen Chloral[1]).

Isoborneolbromal $CBr_3 \cdot COH \cdot OHC_{10}H_{17}$, Schmelzp. 71—72°; dem Chloral analog dargestellt[1]).

Isobornylester der Brenztraubensäure entsteht beim Erhitzen von Isoborneol und Brenztraubensäure auf 160°, woraus auf primäre oder sekundäre, nicht aber auf tertiäre Natur des Isoborneols geschlossen werden darf[2]).

Die Oxydation des Camphens mit Ozon[3]) führt zu einem

Ozonid $C_{10}H_{16}O_3$, das bei der Zersetzung mit Wasserdämpfen in Camphenilon und δ-Oxycamphenilonsäure zerfällt, welch letztere leicht Wasser abspaltet und in das **Lacton** $C_9H_{14}O_2$ oder in **ungesättigte Säuren** $C_9H_{14}O_2$ übergeht (vgl. später).

δ-Oxycamphenilonsäure $C_9H_{16}O_3$

```
                 CH
              /  |  \
H3C\         /   |   \CH2
H3C/ C           |    |
    OH          CH2   |     [?]
                 |    |
HOOC\            |   /CH2
                 |  /
                 CH
```

zähflüssiger Sirup; entsteht bei der Zersetzung des Camphenozonids mit Wasserdämpfen. Bei der Destillation auch im Vakuum zerfällt sie unter Wasserabspaltung in das

δ-Oxycamphenilonsäurelacton $C_9H_{14}O_2$

```
                 CH
              /  |  \
H3C\         /   |   \CH2
H3C/ C           |    |
     |           |    |
     O          CH2   |
     |           |    |
    OC\          |   /CH2
                 |  /
                 CH
```

$Siedep._{10}$ = 126—128°, Schmelzp. 95—96°, und in ungesättigte Säuren $C_9H_{14}O_2$, deren Konstitution noch nicht feststeht, deren Entstehung aber durch Wasserabspaltung leicht zu erklären ist. Die Konstitution des Lactons wurde durch seine synthetische Darstellung aus 1,3-Pentamethylendicarbonsäureanhydrid und Methylmagnesiumjodid bewiesen[4]).

δ-Oxycamphenilonsäuremethylester $C_{10}H_{18}O_3$, $Siedep._{10}$ = 126—127°, d_{20} = 1,0423, n_D = 1,46757; aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl dargestellt.

Camphenglykol $C_{10}H_{16}(OH)_2$

```
                          CH
                       /  |  \
        H3C\          /   |   \CH2
        H3C/ C            |    |
                         CH2   |
HOH2C—HOC\                |   /CH2
                          |  /
                          CH
```

Schmelzp. 200°, entsteht unter anderen Produkten bei der Oxydation[5]) des Camphens mit Kaliumpermanganat. Außer dem Glykol wurden noch erhalten das Camphenilon und Anhydrooxycamphenglykol[6]) oder Camphenilon, geringe Mengen flüchtiger Säuren, Oxycamphenilansäure, Camphencamphersäure[7]). — Das Glykol bildet mit Phenylisocyanat ein Monophenylurethan, mit Benzoylchlorid ein Monobenzoat.

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 5 [1894].

[2]) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. **140**, 93 [1905].

[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 246 [1909].

[4]) Komppa u. Hintikka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 898 [1909].

[5]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2309 [1890]. — Moycho u. Zienkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1032 [1904]; Annalen d. Chemie **340**, 17 [1905].

[6]) Moycho u. Zienkowski, a. a. O. — Wagner, a. a. O.

[7]) Milobendski, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **39**, 1395 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1180.

Camphenilanaldehyd $C_{10}H_{16}O$

```
                     CH
           H3C\    /  | \
           H3C/>C/    |   \CH2
                |   CH2   |
      OHC—HC\      |     /CH2
                \   |   /
                     CH
```

Schmelzp. 70°, Siedep. ca. 220°, Siedep.$_{14}$ = 96°, entsteht bei der außerordentlich leicht erfolgenden Wasserabspaltung aus dem Camphenglykol[1]), auch ist er unter den Einwirkungsprodukten der Salpetersäure auf Camphen enthalten[2]).

enol-Camphenilanaldehydacetat C_9H_{14} : $CHOCOCH_3$, Siedep.$_{10}$ = 113—116°, d_{20} = 1,0125, n_D = 1,4816; entsteht[3]) beim Kochen von Camphenilanaldehyd mit Essigsäureanhydrid.

Camphenilylalkohol $C_{10}H_{18}O$, Siedep.$_{10}$ = 105—106°, Schmelzp. 58—59° (unscharf), ist das Reduktionsprodukt des enol-Camphenilanaldehydacetats mittels Na und Alkohol[3]).

Camphenilansäure $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 65°, Siedep.$_{14}$ = 147°, ist das Oxydationsprodukt des Camphenilanaldehyds (vg. diesen); sie scheint in einer stereoisomeren Form vom Schmelzp. 118° zu existieren.

Camphenilansäuremethylester $C_{10}H_{15}O \cdot OCH_3$, Siedep.$_{12}$ = 99—100°; durch Stehenlassen von Camphenilansäurechlorid mit Methylalkohol[4]).

Camphenilansäurechlorid $C_{10}H_{15}OCl$, Siedep.$_{14}$ = 105—106°, aus Säure mit Phosphorpentachlorid[4]).

Bromcamphenilansäure $C_{10}H_{15}BrO_2$

```
                      CH
           H3C\     /  | \
           H3C/>C/     |   \CH2
                 |   CH2   |
     HOOC—BrC\      |     /CH2
                 \   |   /
                      CH
```

Schmelzp. 145°; aus Bromcamphenilansäurechlorid und Wasser nach 14tägigem Stehen der Reagenzien[4]).

Bromcamphenilansäurechlorid $C_{10}H_{14}BrOCl$, krystallinische, weiche, leicht zersetzliche Masse vom Siedep.$_{14}$ = 165°; entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbade von Camphenilansäurechlorid mit Brom in der Bombe.

Isocamphenilansäure $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 118°, triklin; beim 8 Tage andauernden Erhitzen von Camphenilansäure mit mäßig verdünnter Salpetersäure[4]), sie bildet sich auch bei der Oxydation des Camphenilanaldehyds mit Kaliumpermanganat. Eventuell liegt in ihr eine stereoisomere Form der Camphenilansäure vor.

Oxycamphenilansäure („Camphenylsäure", „Camphenilolsäure") $C_{10}H_{16}O_3$

```
                       CH
            H3C\     /  | \
            H3C/>C/     |   \CH2
                  |   CH2   |
    HOOC—HOC\      |     /CH2
                  \   |   /
                       CH
```

Schmelzp. 170—172°; entsteht bei der Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat[5]) oder aus Bromcamphenilansäure mit Sodalösung[6]). Ihr Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwerlöslich. — **Oxycamphenilansäuremethylester** $C_{10}H_{15}O \cdot OCH_3$, Siedep.$_{10}$ = 123

[1]) Moycho u. Zienkowski, a. a. O. — Bredt u. Jagelki, Chem.-Ztg. **20**, 842 [1896]. — Bredt, Annalen d. Chemie **310**, 112 [1899].
[2]) Jagelki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1498 [1899].
[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 962 [1909].
[4]) Bredt, Annalen d. Chemie **310**, 112 [1899].
[5]) Wagner, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1056.
[6]) Bredt u. Jagelki, Annalen d. Chemie **310**, 131 [1899].

bis 124°; aus Säure in methylalkoholischer Lösung unter Einleiten von HCl-Gas[1]). Die OH-Gruppe des Methylesters ließ sich verestern zum **Acetylderivat** $C_{14}H_{22}O_4$ und **Benzoylderivat** $C_{17}H_{20}O_4$.

Dehydrooxycamphenilansäure (Dehydrocamphenylsäure) $C_{10}H_{14}O_2$

```
              CH
 H3C\
 H3C/ C         \CH2
            CH2|
HOOC—C————————|CH
              CH
```

Schmelzp. 147,5—148°, rhomboedrisch, Siedep. 262—264°; entsteht durch Wasserabspaltung beim Erwärmen der Oxycamphenilansäure über ihren Schmelzpunkt[2]), auch wurde sie unter den Oxydationsprodukten des Camphens mittels Salpetersäure aufgefunden[3]). — Der **Äthylester** $C_{10}H_{13}O_2C_2H_5$, Siedep.$_{10}$ = 100—101°, d_{20} = 1,0143, $n_{D_{20}}$ = 1,47299, ist gesättigt, woraus die tricyclische Natur der Säure folgt. — **Amid** $C_{10}H_{15}ON$, Schmelzp. 114,5°. — **Anilid** $C_{16}H_{19}ON$, Schmelzp. 102—103°.

Camphenilen C_9H_{14}, Siedep. 137,5—138,5°, entsteht neben der Dehydrooxycamphenilansäure bei der Destillation der Oxycamphenilansäure.

Camphenilon $C_9H_{14}O$

```
          CH
 H3C\
 H3C/ C     \CH2
         CH2|
   OC       |CH2
          CH
```

Schmelzp. ca. 40° (zwischen 38 und 43°), Siedep.$_{15}$ = 81°, Siedep. 195°; es wird erhalten bei der Oxydation des Camphens mittels Kaliumpermanganat[4]) oder, wie oben bereits erwähnt, mittels Ozon[5]).

Camphenilonsemicarbazon $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 224° (aus Essigäther); **Camphenilonoxim** $C_9H_{14} : NOH$, Schmelzp. 109—110°. — **Camphenilylamin** $C_9H_{15} \cdot NH_2$, Schmelzp. 90—92°, Siedep. 185—185,5°, ist das Reduktionsprodukt des Camphenilonoxims[1]); **Harnstoff** $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{15}$, Schmelzp. 167,5—168°.

Camphenilol $C_9H_{16}O$, Schmelzp. 84°, Siedep.$_{11}$ = 88,5—89°, ist neben dem **Camphenilonpinakon** $C_8H_{14} > COH \cdot HOC < C_8H_{14}$, Schmelzp. 134°, Siedep.$_{11}$ = 200—202°, das Reduktionsprodukt des Camphenilons[6]) mittels Na und Alkohol. — **Camphenilylacetat** $C_9H_{15}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{17}$ = 95—97°, $d_{20,4}$ = 0,9974, $n_{D_{20}}$ = 1,4628. — **Camphenilylphenylurethan** $C_6H_5NH \cdot CO \cdot O \cdot C_9H_{15}$, Schmelzp. 99,5°. — **Saures Camphenilylphtalat** $C_9H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, Schmelzp. 148,5—149°.

Camphenilylchlorid $C_9H_{15}Cl$, Schmelzp. 50°, Siedep.$_{11}$ = 73°, aus Camphenilol und Phosphorpentachlorid[6]). Durch HCl-Abspaltung entsteht aus ihm obenerwähntes Camphenilen.

α-Camphoceensäurenitril $C_9H_{13}N$

```
          CH
 H3C\
 H3C/ C     \CH2
         CH2|
   NC       /CH
          CH
```

[1]) Moycho u. Zienkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1032 [1904]; Annalen d. Chemie **340**, 52 [1905].

[2]) Wagner, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1056. — Moycho u. Zienkowski, a. a. O.

[3]) Komppa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2747 [1908].

[4]) Wagner, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1056. — Jagelki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1499 [1897]. — Bredt, Annalen d. Chemie **310**, 134 [1899]. — Moycho u. Zienkowski, Annalen d. Chemie **340**, 17 [1905]. — Bouveault u. Blanc, Compt. rend. **140**, 93 [1905].

[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 246 [1909]. — Blaise u. Blanc, Compt. rend. **129**, 886 [1899].

[6]) Jagelki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1503 [1899]. — Komppa, Annalen d. Chemie **366**, 71 [1909].

und **β-Camphoceensäurenitril** $C_9H_{13}N$

```
                 C
               //|
H3C\         //  |  CH2
H3C/ C           CH2|
                    |
   NC               CH2
                 /
               CH
```

werden durch Einwirkung von Acetylchlorid[1]) oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[2]) aus dem Camphenilonoxim erhalten. Das entstehende Gemisch der Nitrile hat $Siedep._{12}$ = 85—90°, Siedep. 220—230°, d_{20} = 0,9449, n_D = 1,47348.

α- und β-Camphoceensäure $C_9H_{14}O_2$, den Nitrilen in ihrer Konstitution entsprechend und auch aus ihnen durch Verseifen mit 35 proz. alkoholischer Kalilauge gewonnen, zeigen als Gemisch die Daten: $Siedep._{11}$ = 145—146°, d_{20} = 1,020, n_D = 1,4862. — Die eine der Säuren ist flüssig, während die andere den Schmelzp. 54° zeigt; wahrscheinlich kommt die letztere Form der α-Säure zu[3]).

Camphoceenamine $C_9H_{15} \cdot NH_2$ entstehen durch Reduktion der entsprechenden Nitrile. — **α-Camphoceenamin,** Siedep. 204—205°; **Harnstoff,** Schmelzp. 118°; **Chlorhydrat,** Schmelzp. 225°; **Oxamid,** Schmelzp. 148°; **Pikrat,** Schmelzp. 178°. — **β-Camphoceenamin** liefert einen **Harnstoff** vom Schmelzp. 106—107°[3]).

Dihydroxycamphoceansäure $C_9H_{16}O_4$, Schmelzp. 163°, resultiert bei der Oxydation der Camphoceensäure vom Schmelzp. 54° mit 1 proz. Kaliumpermanganatlösung[1]).

Camphoceonsäure $C_9H_{14}O_3$, Schmelzp. 173°, $Siedep._{15}$ = 184°, durch Destillation der Dihydroxycamphoceansäure im Vakuum[1]); ihre **Ketoximsäure** $C_9H_{14}O_2 : NOH$ schmilzt bei 150—156°.

Oxycamphoceanlacton $C_9H_{14}O_3$, Schmelzp. 58°, $Siedep._{13,5}$ = 165°, neben der Camphoceonsäure bei der Destillation der Dihydroxycamphoceansäure im Vakuum[1]).

Dimethyltricarballylsäure $C_8H_{12}O_6$

```
                 CH

H3C\             |      CH2
H3C/ C         COOH |
                    |
  HOOC              COOH
```

Schmelzp. 147°; ist das Oxydationsprodukt der Camphoceonsäure bzw. der Dihydroxycamphoceansäure mittels verdünnter Salpetersäure[1]).

Dihydrocamphoceensäureamid (b) $C_9H_{17}ON$, Schmelzp. 168°; es entsteht, wenn man molekulare Mengen von Camphenilon und Natriumamid in benzolischer Lösung bei höherer Temperatur aufeinander einwirken läßt, indem sich das Natriumamid $Na \cdot NH_2$ zwischen die CO- und $C{<}^{CH_3}_{CH_3}$-Gruppen des Camphenilon-Moleküls einschiebt. — Das Dihydrocamphoceensäureamid (b) läßt sich leicht mittels alkoholischen Kalis verseifen zur

Dihydrocamphoceensäure (b) $C_9H_{16}O_2$

```
              CH
            /    \
   H2C     |      CH< CH3
    |     CH2         CH3
   H2C          COOH

              CH
```

$Siedep._{12}$ = 138—139°, d_{22} = 0,9815, n_D = 1,45662. — Die Konstitution des Dihydrocamphoceensäureamids und damit auch der Dihydrocamphoceensäure wurde durch die Synthese des Amids[4]) aus der β-Isopropylcyclopentandicarbonsäure durch Einwirken von PCl_5

---

[1]) Jagelki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1503 [1899].

[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 248 [1909].

[3]) Blaise u. Blanc, Compt. rend. **129**, 886 [1899]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 127; Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 164 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 765; vgl. die bei dem Camphoceensäurenitril angegebene Literatur.

[4]) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. **147**, 1314 [1908].

und Behandeln des hierbei entstehenden Chlorids mit NH_3, wobei das Amid entsteht, außer Frage gestellt.

Das Dihydrocamphoceensäureamid wurde durch Behandeln mit Brom in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriummethylat in das **Urethan** $C_8H_{15}NH \cdot COOCH_3$, Schmelzp. 26°, Siedep.$_{17}$ = 148°, übergeführt[1]) nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}CONH_2 + 2\,Br + 2\,CH_3ONa = C_8H_{15}\,NHCOOCH_3 + CH_4O + 2\,NaBr\,.$$

Dieses Urethan läßt sich mit alkoholischer Kalilauge bei 120° zu **Apocamphenylamin** $C_8H_{15}NH_2$, Siedep. 149°, verseifen. Das Chlorhydrat dieser Base wurde mit $NaNO_2$ in den Alkohol **„Apocamphenilol“** $C_8H_{15}OH$, Siedep.$_{17}$ = 81—82°, übergeführt, der sich als identisch mit β-Isopropylcyclopentanol erwies. Damit ist ein Beweis für die Richtigkeit der für Camphenilon oben angenommenen Formel erbracht.

Methylcamphenilol $C_{10}H_{18}O$

```
                 CH
          H3C\  / | \
          H3C/ C  |  CH2
               | CH2 |
    H3C—HOC    |  |  CH2
               \  | /
                 CH
```

Schmelzp. 117,5—118°, Siedep. 204—206°, wurde synthetisch nach der Grignardschen Methode aus Camphenilon aufgebaut[2]). Es spaltet leichter Wasser ab wie das Isoborneol. — Sein **Phenylurethan** $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 127,5—128°. — **Acetat des Methylcamphenilols** $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$, Siedep.$_{14}$ = 103—105°, durch Erwärmen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid.

Anhydrooxycamphenglykol $C_{10}H_{16}O_2$

```
                 CH
          H3C\  / | \
          H3C/ C  |  CH2
               | CH2 |
    HOH2C—C    |  |  CH2
          |    \  | /
          O————C
```

Schmelzp. 169—170°, ist unter den Oxydationsprodukten des Camphens mit Kaliumpermanganatlösung enthalten[3]).

Camphencamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$

```
                 CH
          H3C\  / | \
          H3C/ C  |  CH2
               | CH2 |
    HOOC—HC————|——CH2
                  |
                COOH
```

Schmelzp. 135,5—136°, Siedep.$_{10}$ = 225°, wurde von Wagner[4]) bei der Oxydation des Camphens mittels Kaliumpermanganat gewonnen. — Wallach[5]) oxydierte ein durch Entfernen leicht angreifbarer Anteile mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung besonders gereinigtes, aus sibirischem Fichtennadelöl gewonnenes Camphen vom Siedep. 160—161°, d_{40} = 0,855, $n_{D_{40}}$ = 1,46207, $[\alpha]_D$ = —84,9°, mittels Kaliumpermanganatlösung und erhielt eine der soeben beschriebenen

---

[1]) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. **146**, 233 [1908].

[2]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1036 [1904]. — Moycho u. Zienkowski, Annalen d. Chemie **340**, 58 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2461 [1905]. — Bouveault u. Blanc, Compt. rend. **140**, 93 [1905].

[3]) Moycho u. Zienkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1032 [1904]; Annalen d. Chemie **340**, 22, 42 [1905].

[4]) Wagner, Journ. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **28**, 64 [1896]; **29**, 124 [1897]; **31**, 680 [1899]; vgl. Moycho u. Zienkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1032 [1904]; Annalen d. Chemie **340**, 47 [1905].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **357**, 79 [1907].

isomere Camphencamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 142°. — **Diamid,** Schmelzp. 197°; **Dianilid,** Schmelzp. 218°. Hieraus zieht Wallach den Schluß, daß das natürliche Camphen eine physikalisch isomere Modifikation des künstlichen Camphens darstellt, aus welchem die erste Camphencamphersäure erhalten wurde.

Anlagerungsprodukt von Salpetersäure an Camphen $C_{10}H_{16} \cdot HNO_3$

```
                 CH
   H3C\     /|\
        >C/  |  \CH2
   H3C/  |  CH2|      (?)
O2N · O—C\   |  /CH2
         |  \|/
        CH3 CH
```

existiert in zwei Modifikationen, von denen die eine den $\text{Siedep.}_{10} = 110°$ zeigte[1]; das Produkt entsteht beim Hinzufügen von stark gekühlter rauchender Salpetersäure zu Camphen, das in Chloroform gelöst ist.

Carboxylapocamphersäure $C_{10}H_{14}O_6$

```
              CH
            / | \
HOOC/         |   \CH2
       H3C-C-CH3   |
HOOC\         |   /CH2
        \     |  /
              C
              |
             COOH
```

Schmelzp. 199—200°; ist unter den Oxydationsprodukten des Camphens mittels verdünnter Salpetersäure enthalten[2]. — Das **Anhydrid** $C_{10}H_{12}O_5$, Schmelzp. 223°, entsteht beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid.

Apocamphersäureanhydrid $C_9H_{12}O_3$

```
              CH
            / | \
    OC/       |   \CH2
  O<   H3C-C-CH3  |
    OC\       |   |CH2
        \     |  /
              CH
```

Schmelzp. 178—179°; bildet sich bei der Destillation der Carboxylapocamphersäure unter CO_2-Abspaltung. Es läßt sich in die **Apocamphersäure** $C_9H_{14}O_4$ aufspalten, die in zwei Modifikationen existiert; die **cis-Mod.** zeigt den Schmelzp. 190—191°. Das Gemisch der cis- und trans-Modifikation läßt sich durch Acetylchlorid trennen, wobei nur die cis-Modifikation in ihr Anhydrid verwandelt wird[2].

Camphennitrosit $C_{10}H_{16}O_3N_2$, leichtzersetzliches Öl, entsteht aus Camphen und salpetriger Säure[3].

Camphennitrit $C_{10}H_{16}NO_2$, Schmelzp. 66°, $\text{Siedep.}_{12} = 147°$; aus Camphen und verdünnter Salpetersäure oder aus Camphennitrosit beim Erwärmen[3].

---

[1] Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 537 [1900].

[2] Riban, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 391 [1878]. — Armstrong u. Tilden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1756 [1879]. — Marsh u. Gardner, Journ. Chem. Soc. **59**, 648 [1891]; **69**, 74 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 947 [1891]; **29**, Ref. 175 [1896].

[3] Jagelki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1498 [1899]. — Milobendski, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1180.

Camphennitronitrosit $C_{10}H_{15}NO_2 \cdot N_2O_3$, weißes Pulver, unlöslich in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, dagegen löslich in Nitrobenzol mit blauer Farbe.

Verbindung $C_{10}H_{15}NO$, Schmelzp. 226°, wurde als Hauptprodukt der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Camphen bei ca. 100° erhalten [1]). Wird dieses Nitrierungsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht **Dehydrooxycamphenilansäure,** Schmelzp. 148,5—149°, deren **Chlorid** $C_{10}H_{13}OCl$ zeigte: Siedep.$_{15}$ = 116—117°, Siedep.$_{745}$ = 229—230°, Schmelzp. 37,5—38,5°. Das **Amid der Säure** $C_{10}H_{13}ONH_2$ schmolz bei 114,5—115,5°.

Camphenchromylchlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2\,CrO_2Cl_2$, hygroskopisches Pulver, wurde dargestellt durch allmähliches Hinzufügen einer Lösung von Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff zu einer ebensolchen des Camphens unter Kühlung mit Kältemischung [2]). Bei der Zersetzung der Chromverbindung mit Wasser entsteht Camphenilanaldehyd, Chromchlorid und Chromsäure [3]).

Verbindung $C_{10}H_{16}O(HgC_2H_3O_2)_2$. Schmelzp. 88—89°, erhalten durch längeres Schütteln von in Petroläther gelöstem Camphen mit Mercuriacetatlösung. — Die entsprechende **Verbindung** $C_{10}H_{16}O(HgCl)_2$ bildet ein weißes Pulver, das bei 150° zusammensintert, während der Schmelzpunkt über 230° liegt [4]).

Über eine Verbindung des Camphens mit Kobalticyankalium berichten v. Baeyer und Villiger [5]).

Fenchene = Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptene

Mol.-Gewicht 136.
Zusammensetzung: C 88,24%, H 11,76%

$$C_{10}H_{16}.$$

Vorkommen: Die Fenchene sind in der Natur nur sehr selten angetroffen worden; es ist sogar noch zweifelhaft, ob in den Fällen, in denen durch Reaktionen Derivate der Fenchene erhalten wurden, im Ausgangsmaterial wirklich Fenchene vorlagen oder die Fenchenderivate ihre Entstehung nicht vielmehr anderen Terpenen usw. verdanken. So wurde bei der Hydratation der Terpene des Öles von *Eucalyptus globulus* Fenchylalkohol erhalten [6]), dessen Vorhandensein jedoch von anderer Seite wieder bezweifelt wurde [7]). Eine Terpenfraktion des Öles von *Cupressus sempervirens* L. gab beim Hydratisieren ebenfalls einen Fenchylalkohol [8]), wie wenigstens aus dem Geruche desselben zu schließen war, und ferner wurde beim Hydratisieren von Terpentinöl ein Fenchylalkohol erhalten [9]), der aber seine Entstehung mit großer Wahrscheinlichkeit invertiertem Pinen verdankt [10]).

Darstellung: Die Fenchene können nach den verschiedensten Methoden entweder durch Wasserabspaltung aus den betreffenden zugehörigen Alkoholen oder durch Salzsäureabspaltung aus den Chloriden gewonnen werden. Nach ersterer Methode wurde versucht, ein Fenchen aus Fenchylalkohol bzw. aus Isofenchylalkohol darzustellen, was jedoch besonders im ersteren Falle nicht leicht ausführbar ist [11]). In besserer Ausbeute erhält man die

1) Konowalow, Chem.-Ztg. **26**, 91 [1902]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 42.
2) Étard, Compt. rend. **116**, 434 [1893].
3) Bredt u. Jagelki, Annalen d. Chemie **310**, 319 [1899].
4) Balbiano u. Paolini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2994 [1902]; **36**, 3575 [1903]; Gazetta chimica ital. **36**, I, 301; Chem. Centralbl. **1906**, II, 126.
5) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2686 [1901].
6) Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1417 [1895].
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 47.
8) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 23.
9) Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. **113**, 551 [1891]; **118**, 250 [1894]; **125**, 111 [1897]; **126**, 755 [1898]. — Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1418 [1895]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 66.
10) Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 232 [1902]. — Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 232 [1902].
11) Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chemie II, **61**, 293 [1900]. — Wallach, Annalen d. Chemie **284**, 331 [1895].

Fenchene, wenn man den Fenchylalkohol erst in das Chlorid überführt und aus diesem die Salzsäureabspaltung mittels Anilin oder Chinolin usw. vornimmt[1]).

Die bei allen diesen Reaktionen gewonnenen Fenchene sind durchaus nicht einheitlicher Natur, sondern in allen Fällen liegen Gemische mehrerer Fenchene vor, deren Konstitution aber so wenig festgelegt ist, daß sie hier keine Erwähnung finden sollen; nur so viel kann mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, daß sowohl ringungesättigte wie semicyclische Fenchene in dem Gemische vorliegen. Ein ziemlich einheitliches D-l- und auch L-d-Fenchen glaubt Wallach[2]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchylamin (neben Limonen und Cineol) erhalten zu haben; es hat die Daten: Siedep. 155—158°, $d_{19} = 0,869$, $n_D = 1,4724$; wegen seiner schweren Oxydierbarkeit glaubt Wallach ein tricyclisches Terpen von ev. der Konstitution:

```
              CH

H2C                     CH2
      | H3C-C-CH3  |
H2C                     CH
              |      /
              |    /
              C
             CH2
```

vor sich zu haben.

Eigenschaften: Für die ringungesättigten Fenchene können als Mittelwerte angegeben werden: Siedep. 140—145°, $d_{20} =$ ca. 0,840, $n_D =$ ca. 1,450. Die semicyclischen Fenchene sieden etwas höher (Siedep. ca. 155°) und haben ein etwas höheres Volumgewicht und Brechungsexponenten ($d_{20} =$ ca. 0,866, $n_D =$ ca. 1,467).

Derivate: Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Siedep. 160—165°, $d_{22} = 0,7845$, $n_D = 1,4370$, wird durch Reduktion mittels Jodwasserstoff aus den Fenchenen erhalten[3]). Wegen seines hohen Wasserstoffgehaltes kann er nicht mehr bicyclisch sein und zu dem System der Fenchene gehören.

Durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes Fenchen wurde ein **Dibromid** $C_{10}H_{16}Br_2$ erhalten, Schmelzp. 87—88°[2]).

Fenchenhydrochloride $C_{10}H_{16} \cdot HCl$. Die Hydrochloride sind völlig verschieden zusammengesetzt, je nachdem man semicyclische oder ringungesättigte Fenchene zu ihrer Darstellung verwandt hat. Auch bei der Reaktion der Anlagerung selbst können die verschiedensten Invertierungen erfolgen, so daß man stets Gemische vor sich hat, deren Trennung bisher in keinem einzigen Falle geglückt ist. Dem Fenchylalkohol entspricht ein Fenchylchlorid vom Schmelzp. 79—80°. Ferner wurde ein Hydrochlorid erhalten durch Einleiten von HCl-Gas in eine gut gekühlte Lösung von Fenchenen in Eisessig, oder es wurden diese im Rohr 3 Stunden lang auf 130—140° erhitzt[4]); das Reaktionsprodukt zeigte: $\text{Siedep.}_{14} = 79—82°$, $d_{20} = 0,9938$, $n_D = 1,47478$. — Über die Konstitution der Hydrochloride läßt sich nur so viel angeben, daß in ihnen zweifellos sekundäre und tertiäre Chloride gemischt vorliegen, welch letztere sich direkt durch Anlagerung von HCl an tertiäre doppelte Bindungen oder durch Invertierung aus den sekundären Chloriden gebildet haben können.

Fenchenhydrobromide $C_{10}H_{16} \cdot HBr$ sind ebenfalls nicht einheitlicher Natur, sondern Gemische. Ihre Darstellung geht entweder vom Fenchylalkohol durch Ersatz der OH-Gruppe durch Br aus oder aber von einem Fenchen unter Anlagerung von Bromwasserstoffsäure[5]); für ein solches Hydrobromid wurde gefunden: $\text{Siedep.}_{12} = 90—91,5°$, $d_{20} = 1,2190$, $n_D = 1,49665$, $[\alpha]_D = -27° 16'$.

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **263**, 129 [1891]; **300**, 294 [1898]; **302**, 371 [1898]; **315**, 273 d. [1901]; **362**, 174 [1908]. — Gardner u. Cockburn, Journ. Chem. Soc. **71**, 1156 [1897]; **73**, 275 [1898]. — Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 1 [1900]; vgl. Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 105 [1903].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 174 [1908].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **284**, 326 [1894].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **302**, 382 [1898]. — Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 1 [1900].

[5]) Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 18 [1900].

Fenchenhydrojodide $C_{10}H_{16} \cdot HJ$, Siedep.$_{23}$ = 120—120,5°, d_{21} = 1,4305, wurden aus Fenchen und Jodwasserstoffsäure gewonnen[1]); aus ihnen entstand durch Umsetzen mit Silberoxyd Fenchylalkohol vom Schmelzp. 43—45°.

Isofenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$

```
              CH
          /   |   \
     H2C/     |    \C/CH3
        |    CH2|   \CH3
        |       |           (?)
   HOHC\      |   /CH2
          \   |  /
              C
              |
             CH3
```

Schmelzp. 61,5—62°, Siedep.$_{13}$ = 97—98°, Siedep. 201—202°, d_{15} = 0,9613, $n_{D_{15}}$ = 1,48005, optisch aktiv in demselben Sinne wie das Ausgangsmaterial (nebenstehende Formel ist durchaus nicht bewiesen, jedoch besonders durch die neueren Untersuchungen Wallachs über die Oxydation des Isofenchons sehr wahrscheinlich geworden); er wird dargestellt durch Erwärmen eines hochsiedenden Fenchengemisches in Eisessig mit etwas 50 proz. Schwefelsäure auf 50—60°[2]) oder durch Digerieren von Fenchen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade[3]). Ferner gewinnt man Isofenchylalkohol in guter Ausbeute nach folgender Vorschrift[4]): 30 g D-l-Fenchen werden mit 75 g Eisessig und 15 g 50 proz. Schwefelsäure 12 Stunden lang unter Umrühren auf 50—60° erwärmt, das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat neutralisiert und das sich dabei abscheidende Öl mit Kalilauge verseift usw.

Isofenchylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{17}$ = 98°, d_{20} = 0,9847, n_D = 1,45979; aus Fenchen, Ameisensäure und Zinkchlorid[5]).

Isofenchylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{12}$ = 97°, d_{20} = 0,9676, n_D = 1,45719, aus Fenchen, Essigsäure und Zinkchlorid[5]) oder durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf Fenchen oder aus Isofenchylalkohol und Essigsäureanhydrid[2]).

Isofenchylvalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_4H_4$, Siedep.$_{19}$ = 142—145°, d_{20} = 0,9437, n_D = 1,45749 (Kondakow).

Saures Isofenchylphtalat $C_6H_4\langle^{COOH}_{OCOC_{10}H_{17}}$, Schmelzp. 149—150° (Bertram und Helle).

Isofenchylphenylurethan $C_{17}H_{23}ON$, Schmelzp. 106—107° (optisch aktiv), Schmelzp. 94° (dl-), aus äquimolekularen Mengen von Isofenchylalkohol und Phenylisocyanat[6]).

Isofenchon $C_{10}H_{16}O$

```
              CH
          /   |   \
     H2C/     |    \C/CH3
        |    CH2|   \CH3  (?)
     OC\      |   /CH2
          \   |  /
              C
              |
             CH3
```

Siedep.$_9$ = 193—194°, Siedep. 201°, d_{15} = 0,950, $d_{18,5}$ = 0,943, n_D = 1,4620, von wahrscheinlich nebenstehender Konstitution, wird erhalten durch Oxydation des Isofenchylalkohols mittels Chromsäure in Eisessiglösung[6]). — **Isofenchonoxim** $C_{10}H_{16} : NOH$, zeigt Schmelzp. 82° (optisch aktiv), Schmelzp. 133° (dl-Mod.). — **Isofenchonsemicarbazon** $C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 221—222° (optisch aktiv), Schmelzp. 223—224° (dl-Mod.).

---

[1]) Kondakow, Chem.-Ztg. **25**, 131 [1901].
[2]) Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chemie II, **61**, 300 [1900].
[3]) Wallach u. Neumann, Annalen d. Chemie **315**, 281 [1901]; vgl. J. Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **75**, 539 [1907].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 174 [1908].
[5]) Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **65**, 227 [1902].
[6]) Bertram u. Helle, a. a. O. — Wallach, Annalen d. Chemie **362**, 174 [1908].

Bei der Reduktion von Isofenchon mittels Na und Alkohol entsteht der dem besprochenen Isofenchylalkohol **stereoisomere Isofenchylalkohol** $C_{10}H_{18}O$, Siedep.$_8$ = 83—84°, dessen saurer Phtalsäureester bei 110—111° schmilzt.

Monobromisofenchon $C_{10}H_{15}OBr$, Schmelzp. 56—57° (optisch aktiv), Schmelzp. 46 bis 47° (dl-Mod.), aus Isofenchon und Br unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure (Wallach)[1].

Isofenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 158—159° (optisch aktiv), Schmelzp. 174—175° (dl-Mod.); entsteht aus dem Isofenchon verhältnismäßig leicht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (Wallach). Kommt dem Isofenchon die angegebene Konstitution zu, so würde sich daraus die Konstitution der Isofenchocamphersäure ableiten zu:

```
                 CH
                /|\
  HOOC/        | \C/CH3
              CH2|  \CH3
  HOOC\        | /CH2
           \|/
            C
            |
           CH3
```

Oxyfenchensäuren $C_{10}H_{16}O_3$ entstehen bei der Oxydation besonders der hochsiedenden, d. h. also der semicyclischen Fenchene. Es entstehen zwei chemisch verschiedene Säuren, von denen die eine den Schmelzp. 137—138°, die andere den Schmelzp. 152—153° zeigen; beide Säuren treten in verschiedenen optischen Modifikationen auf, wurden aber auch in racemischer Form erhalten, je nach der Art des Fenchens, das zur Oxydation verwandt wurde. — Das **Acetylderivat** der Säure vom Schmelzp. 152—153° $C_9H_{14}\langle^{OCOCH_3}_{COOH}$ hat Schmelzp. 109—110°; dasjenige der Säure vom Schmelzp. 137—138° hat den Schmelzp. 122—124° (Wallach).

Fenchocamphorone $C_9H_{14}O$

```
          CH                                   CH
         /|\                                  /|\
        / | \                                / | \
   H2C/   |   \CH2                     H2C/    |    \C/CH3
      | H3C-C-CH3 |   (?)   und           |   CH2   |  \CH3    (?)
    OC\   |   /CH2                      OC\    |    /CH2
        \ | /                               \  |  /
         \|/                                 \ | /
          CH                                   CH
          I                                    II
```

Schmelzp. 109—110°, Siedep. 202°, bzw. Schmelzp. 62—63°, Siedep. 201—202°; sie entstehen aus Fenchen (semicycl.) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder durch weitere Oxydation der Oxyfenchensäuren vom Schmelzp. 152—153° bzw. 137—138°[2]. Aus dem Fenchocamphoron I entsteht ein **Oxim** C_9H_{14} : NOH, Schmelzp. 69—71°, das durch Wasserabspaltung mittels verdünnter Schwefelsäure ein **Fenchocamphonitril** $C_8H_{13}CN$ vom Siedep. 212—215° liefert, während man durch Oxydation mit Salpetersäure **Apocamphersäure** $C_9H_{14}O_4$ (vgl. diese) erhält. Reduziert man das Fenchocamphoron I, so bildet sich ein Alkohol, **Fenchocamphorol** $C_9H_{16}O$, vom Schmelzp. 128—130°, neben dem **Pinakon** $C_{18}H_{30}O_2$ vom Schmelzp. 192—193°. Das Fenchocamphoron II schmilzt bei 62—63°, Siedep. 201—202°, und bildet ein **Oxim** C_9H_{14} : NOH vom Schmelzp. 54—56°; bei der Oxydation geht es nicht in Apocamphersäure über, sondern liefert ev. as-Dimethylbernsteinsäure. (Die beiden oben angegebenen Formeln für die Phorone können die beschriebenen Umsetzungen erklären.)

Bei der Oxydation eines Gemisches von semicyclischen mit ringungesättigten Fenchenen mittels Kaliumpermanganat wurde neben niederen Fettsäuren auch eine

Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ aufgefunden, in der Fraktion vom Siedep. 175—192°; das **Semicarbazon der Säure** $C_8H_{12}O_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ hat den Schmelzp. 210°.

---

[1] Wallach, Annalen d. Chemie **263**, 151 [1891]; **300**, 314 [1898]; **302**, 371 [1898]; **315**, 283 [1901]; vgl. auch Annalen d. Chemie **362**, 174 [1908].

[2] Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 314 [1898]; **302**, 371 [1898]; **315**, 283 [1901].

Sabinen = 1-Methen-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexen.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: C 88,24%, H 11,76%.

$C_{10}H_{16}$.

```
   H3C  CH3
      \/
      CH
      |
      C
  H2C   CH2
  HC \/ CH2
      C
      ||
      CH2
```

Vorkommen: Im Sadebaumöl[1]) (*Juniperus sabina* L.), Ceylon-Cardamomenöl[2]) (*Elettaria cardamomum*), Pileaöl[3]), Majoranöl[2]) (*Origanum majorana*) und ev. im Öl von *Vitex agnus castus*[4]).

Eigenschaften: Siedep. 167—168°, $d_{20} = 0,840$, $n_D = 1,468$, optisch aktiv (ca. 61°).

Verhalten des Sabinens im Organismus: Durch Verabreichung von Sabinen an Kaninchen[5]) geht es unter Hydroxylierung in eine **gepaarte Glykuronsäure** über, die bei der Spaltung Cymol ergibt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde die Sabinenolglykuronsäure in eine in Wasser leicht lösliche Säure vom Schmelzp. 220° und in eine in Wasser schwer lösliche Säure vom Schmelzp. über 320° übergeführt.

Derivate: Sabinendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, $d_{20} = 1,50$; aus Sabinen in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst und Brom[6]).

Sabinenmonohydrochlorid (Terpinenmonohydrochlorid) $C_{10}H_{17}Cl$

```
   H3C  CH3
      \/
      CH
      |
      CCl
  H2C/  \CH2
  H2C\ //CH
      C
      |
      CH3
```

Siedep.$_9$ = 82—86°, $d_{20} = 0,970$ ($d_{20} = 0,982$, Wallach), $n_D = 1,482$; entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut trockne Lösung des Sabinens in Schwefelkohlenstoff.

Dihydroterpinen (Carvomenthen) $C_{10}H_{18}$

```
   H3C  CH3
      \/
      CH
      |
      CH
  H2C/  \CH2
  H2C\ //CH
      C
      |
      CH3
```

---

1) Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1192 [1900]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1463 [1900]; **35**, 2046 [1902]. — Kondakow u. Skworzow, Journ. f. prakt. Chemie II, **69**, 176 [1904].

2) Wallach, Annalen d. Chemie **357**, 77 [1907].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2963 [1907].

4) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 125.

5) Semmler, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1192 [1900].

6) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 592 [1901]. — Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 457 [1902].

Siedep.$_9$ = 57—60°, d_{20} = 0,8184, n_D = 1,4566, optisch aktiv; wurde durch Reduktion des Sabinenmonohydrochlorids erhalten[1]) (vgl. Dihydroterpinen).

Sabinenglykol $C_{10}H_{16} \cdot (OH)_2$

```
  H3C   CH3
     \ /
      CH
      |
      C
  H2C / CH2
     /   |
  HC\   /CH2
      COH
      |
      CH2OH
```

Schmelzp. 54°, Siedep.$_{15}$ = 148—150°, d_{20} = 1,021, n_D = 1,402, optisch aktiv; durch gemäßigte Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung[2]). Aus diesem Glykol spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser ab unter gleichzeitiger Aufsprengung des Dreiringes, und es entsteht ein

Dihydrocuminalkohol $C_{10}H_{16}O$

```
  H3C   CH3
     \ /
      CH
      |
      C
  H2C/ \\CH
    |
  H2C\ //CH
      C
      |
      CH2OH
```

Siedep. ca. 242°, d_{20} = 0,9572, n_D = 1,5018, von ev. nebenstehender Konstitution.

Sabinensäure $C_{10}H_{16}O_3$

```
  H3C   CH3
     \ /
      CH
      |
      C
  H2C / \ CH2
     /   |
  HC\   /CH2
      COH
      |
      COOH
```

Schmelzp. 57°; sie ist unter den sauren Produkten der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Sabinen enthalten[3]); bei der Destillation im Vakuum geht sie in

Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$

```
  H3C   CH3
     \ /
      CH
      |
      C
  HC// \CH
         ||
  HC\\ /CH
      C
      |
      COOH
```

Schmelzp. 117—118°, über.

---

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2963 [1907]. — Wallach, Annalen d. Chemie **356**, 197 [1907].

2) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1464 [1900].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1465 [1900].

Sabinenketon $C_9H_{14}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \CH2
HC|   |CH2
   \ /
   CO
```

Schmelzp. +17°, Siedep. 218—219°, $d_{19} = 0,956$, $d_{20} = 0,9555$, $n_{D_{19}} = 1,4704$, $n_{D_{20}} = 1,4700$, $\alpha_D = -24° 41'$; es entsteht bei der Oxydation der Sabinensäure mittels Bleisuperoxyd[1]) oder in sehr guter Ausbeute bei der Oxydation des sabinensauren Natriums mit Kaliumpermanganat[2]). Gegen Säuren ist Sabinenketon wenig beständig; so geht es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in isomere Isopropylhexenone über. Leitet man in eine Lösung des Sabinaketons in Eisessig Salzsäuregas ein, so tritt Sprengung des Dreirings ein unter Bildung eines

Chlorids $C_9H_{15}OCl$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CCl
H2C/ \CH2
H2C|  |CH2
   \ /
   CO
```

Schmelzp. 77—78°. Bei der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel erhielt Wallach ein **Kondensationsprodukt** der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}OCl_3$, Schmelzp. 124°. Aus dem eben erwähnten Monochlorid wurde mit Dimethylanilin Salzsäure abgespalten, wodurch das

Δ^3-Isopropylhexenon $C_9H_{14}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
HC// \CH2
H2C|  |CH2
   \ /
   CO
```

entstand[2]).

Sabinenalkohol $C_9H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \CH2
HC|   |CH2
   \ /
  CHOH
```

Siedep. 198—203°, $d = 0,9344$, $n_D = 1,4702$; ist das Reduktionsprodukt des Sabinaketons mit Na und Alkohol (Semmler).

Durch Oxydation des Sabinenketons mit alkalischer Bromlösung wurde die **α-Tanacetondicarbonsäure** $C_9H_{14}O_4$, Schmelzp. 141,5°, in optisch aktiver Form erhalten (Semmler).

Sabinenketonsemicarbazon $C_9H_{14} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 141—142°; beim Versuch, aus dem Semicarbazon das Keton durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu regenerieren, wurde von Semmler[1]) als Hauptprodukt ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14}, Siedep. 165—166°, $d_{20} = 0,839$, $n_D = 1,4732$, erhalten. Wallach[2]) bekam diesen Kohlenwasser-

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1465 [1900]; **35**, 2046 [1902].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **359**, 265 [1908].

stoff nicht, sondern regenerierte das Keton quantitativ mit Oxalsäure; bei Verwendung von Schwefelsäure konstatierte Wallach das Auftreten von Δ^2-**Isopropylhexenon,** Siedep.$_{12}$ = 93—95°, Siedep. 218—219°, d_{19} = 0,947, $n_{D_{19}}$ = 1,4807, α_D = +2° 17′.

Methylsabinaketol (Sabinenhydrat) $C_{10}H_{18}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C / \ CH2
HC  \ / CH2
   COH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 38—39°, Siedep. 195—201°; wurde aus Sabinenketon mittels Methylmagnesiumjodid synthetisiert[1]); entsprechend auch das **Äthylsabinaketol** $C_{11}H_{20}O$.

β-Terpinen $C_{10}H_{16}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C / \\ CH
H2C \ /  CH2
   C
   ‖
   CH2
```

Siedep. 173—174°, d_{22} = 0,838—0,840, n_D = 1,4751—1,4754; er wurde dargestellt nach der unter Nopinon näher ausgeführten Methode mittels Bromessigester und Zink usw. aus dem Sabinaketon. — Aus dem Kohlenwasserstoff wurden das Terpinendihydrochlorid und das Terpinennitrosit gewonnen. In alkoholischer Lösung mit Br versetzt, liefert es das

β-Terpinentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CBr
H2C / \ CHBr
H2C \ / CH2
   CBr
   |
   CH2Br
```

Schmelzp. 154—155°. Über Hydratation unter Sprengung des Dreiring- und Vierringsystems vgl. die Arbeit Wallachs[2]). Die Verbindungen wurden zum Zwecke der Untersuchung mit 3—5 proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt; beim Methylsabinaketol geht die Aufspaltung des Dreiringes verhältnismäßig leicht vor sich unter Bildung von Terpinenterpin; Sabinaketon ist ziemlich beständig.

II. Sesquiterpene.

Leichtes Sesquiterpen aus Citronellöl.

Mol.-Gewicht 204.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Citronellöl[3]) (*Andropogon nardus* L.).

Eigenschaften: Siedep.$_{15}$ = 157°, d = 0,8643, n_D = 1,51845, optisch schwach rechtsdrehend.

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **357**, 64 [1907]; **362**, 285 [1908].

[2]) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. Göttingen **1908**, Sitzung v. 8. Febr.

[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 20; April **1900**, 11.

Auf Grund dieser Eigenschaften des Sesquiterpens ist zu schließen, daß es zu der Klasse der aliphatischen Verbindungen gehört; aus seinen Daten, besonders dem niedrigen Volum gewicht und dem hohen Brechungsexponenten, ergibt sich die Anwesenheit von vier doppelten Bindungen, die somit ein Ringsystem ausschließen.

Zingiberen.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Ingweröl, gewonnen aus dem Rhizom von *Zingiber officinale* Roscoe[1]).

Eigenschaften: Siedep. ca. 270° (unter Zersetzung), Siedep.$_{32}$ = 160—161°, d_{20} = 0,8731, n_D = 1,49399, optisch linksdrehend.

Derivate: **Zingiberendihydrochlorid** $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HCl$, Schmelzp. 168—169°; entsteht bei der Sättigung der Lösung des Zingiberens in Eisessig mit Salzsäure bei 0°.

Zingiberennitrosochlorid $C_{15}H_{24} \cdot NOCl$, Schmelzp. 96—97°, wurde aus Zingiberen, Äthylnitrit und Salzsäure erhalten.

Zingiberennitrosit $C_{15}H_{24} \cdot N_2O_3$, Schmelzp. 97—98°; durch Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig auf Zingiberen. Gleichzeitig entstehen noch zwei Nitrosite als Nebenprodukte.

Zingiberennitrosat $C_{15}H_{24} \cdot N_2O_4$, Schmelzp. 86—88°; aus Zingiberen, Äthylnitirit und Salpetersäure.

Sesquiterpen im Birkenrindenöl.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Birkenrindenöl[2]) (*Betula alba* L.).

Eigenschaften: Siedep.$_{744}$ = 255—256°, d_{20} = 0,8844, α_D = —2,05°.

Derivate: Das Sesquiterpen addiert 1 Mol. HCl unter Bildung des **Hydrochlorids** $C_{15}H_{24} \cdot HCl$, d_{20} = 0,9753.

Limen.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Limettöl[3]) (*Citrus* spec.), ev. im Citronenöl[4]) (*Citrus Limonum* Risso) und Opoponaxöl[5]) (*Balsamodendron Kafal* Kunth).

Eigenschaften: Siedep.$_{756}$ = 262—263°, d_{15} = 0,873, $n_{D_{15}}$ = 1,4935.

Derivate: **Limentrihydrochlorid** $C_{15}H_{24} \cdot 3\,HCl$, Schmelzp. 80°; durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Limens.

---

[1]) Thresh, Pharm. Journ. London III, **12**, 243 [1881]. — v. Soden u. Rojahn, Pharm. Ztg. **45**, 414 [1900]. — Schreiner u. Kremers, Archiv d. Pharmazie**4**, 63 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 544, 1226; **1902**, I, 41.

[2]) Bericht der Firma Heinrich Haensel. April—September **1907**; Oktober **1908** bis April **9190**.

[3]) Burgeß u. Page, Journ. Chem. Soc. **85**, 414 [1904].

[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 26.

[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 69.

Carlinen.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Carlinaöl[1]) (*Carlina acaulis*).
Eigenschaften: $Siedep._{20} = 139—141°$, $d_{22.8} = 0,8733$, $n_D = 1,492$.

Bisabolen.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Bisabolmyrrhenöl[2]).
Eigenschaften: Siedep. 259—260,3°, $d_{17} = 0,8914$, $n_D = 1,4608$ (regeneriert aus Trihydrochlorid).
Derivate: Bisabolentrihydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 3\,HCl$, Schmelzp. 79°; durch Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung des Bisabolens.

Cadinen.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Nadelöl von *Pinus*arten, sowie im Edeltannennadelöl[3]) (*Abies pectinata* D. C.), Hemlocktannennadelöl[3]) (*Tsuga canadensis* Michaux), Wacholderbeeröl[4]) (*Juniperus communis*), Sadebaumöl[5]) (*Juniperus sabina* L.), Kadeöl[6]) (*Juniperus oxycedrus* L.), im Blätteröl von *Juniperus virginiana*[7]), Atlascedernöl[8]) (*Cedrus atlantica*), Zypressenöl[9]) (*Cupressus sempervirens* L.), Galgantöl[10]) (*Alpinia officinarum* Hance), Pfefferöl[11]) (*Piper nigrum* L.), Cubebenöl[12]) (*Piper cubeba* L.), Betelöl[13]) (*Piper betle* L.), Paracotorindenöl[14]), Campheröl[15]) (*Laurus camphora*), Sassafrasblätteröl[16]) (*Sassafras officinale*), im Öl der Blätter und Früchte von *Amorpha fruticosa* L.[17]), Angosturarindenöl[18]) (*Cusparia trifoliata*), Petitgrainöl[19]) (*Citrus Bigaradia* Risso), im westindischen Sandelholzöl[20]) (*Amyris* spec.), Weihrauchöl[21]) (*Boswellia* spec.), Cedrelaholzöl[22]) (*Cedrela* spec.), Borneocampheröl[23]) (*Dryo-*

[1]) Semmler, Chem.-Ztg. **13**, 1158; Chem. Centralbl. **1889**, II, 595.
[2]) Tucholka, Archiv d. Pharmazie **235**, 292 [1897].
[3]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 291 [1893].
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1890**, 43.
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 82 [1887].
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 82 [1887]. — Troeger u. Feldmann, Archiv d. Pharmazie **236**, 692 [1898].
[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 13.
[8]) Grimal, Compt. rend. **135**, 582, 1057 [1902].
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 71; **1904**, 19.
[10]) Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **26**, 308 [1902].
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1893**, 33. Nachtr.
[12]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **39**, 349 [1889].
[13]) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2736 [1889]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1889**, 6; **1890**, 6; Oktober **1889**, 6; **1891**, 5.
[14]) Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 300 [1892].
[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1889**, 9.
[16]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 102.
[17]) Pavesi, Soc. Chimica di Milano **11**, 3 [1904].
[18]) Beckurts u. Troeger, Archiv d. Pharmazie **235**, 518, 634 [1897]; **236**, 392, 397 [1898].
[19]) Charabot u. Pillet, Bulletin de la Soc. chim. III, **21**, 74 [1899].
[20]) Deussen, Archiv d. Pharmazie **240**, 288 [1902].
[21]) Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 297 [1892].
[22]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 41; **1896**, 61.
[23]) Lallemand, Annalen d. Chemie **114**, 193 [1860].

balanops aromatica), Galbanumöl[1]) (*Ferula* spec.), im amerikanischen Pfefferminzöl[2]) (*Mentha piperita*), Wermutöl[3]) (*Artemisia absinthium*), im kanadischen Goldrutenöl[4]) (*Solidago canadensis*).

Eigenschaften: Siedep. 270—275°, $d_{15} = 0,925$, $n_{D_{20}} = 1,508$, optisch rechts- und linksdrehend; leichtlöslich in Äther, schwerlöslich in Alkohol und Eisessig.

Derivate: Cadinendihydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HCl$, Schmelzp. 117—118°, rhombisch-hemiedrisch, optisch aktiv, löslich in heißem Essigäther und Äther, schwerlöslich in Alkohol; man erhält es durch Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung des Cadinens (aus Oleum cadinum)[5]). Aus dem Dihydrochlorid ist das Cadinen in optisch aktiver Form wiederzugewinnen, wenn man ersteres mit Anilin oder 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat und 4 Teilen Eisessig kocht[6]) oder durch Kochen mit Natriumalkoholat[7]). Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure[8]) im Rohr bei 180—200° führt zu einem **Kohlenwasserstoff** $C_{15}H_{28}$, Siedep. 257—260°, $d_{18} = 0,872$, $n_D = 1,47439$. Durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von l-Cadinendihydrochlorid in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlichte tritt Substitution von Wasserstoff durch Cl ein unter Bildung eines **chlorierten Produktes** vom Schmelzp. 65—70°[9]);

Cadinendihydrobromid $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HBr$, Schmelzp. 124—125°, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Essigäther; entsteht beim Schütteln von Cadinen in Eisessiglösung mit rauchender Bromwasserstoffsäure[10]).

Cadinendihydrojodid $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HJ$, Schmelzp. 105—106°, analog dem Bromid mittels rauchender Jodwasserstoffsäure dargestellt[10]).

Cadinennitrosochlorid $C_{15}H_{24} \cdot NOCl$, Schmelzp. 93—94°; aus Cadinen, Äthylnitrit und Salzsäure[11]).

Cadinennitrosat $C_{15}H_{24} \cdot N_2O_4$, Schmelzp. 105—110° unter Zersetzung; aus Cadinen, Äthylnitrit und konz. Salpetersäure[11]).

Alkohol $C_{15}H_{23} \cdot CH_2OH$, Siedep.$_{15}$ = 180°, $d_0 = 0,993$, $n_D = 1,521$, optisch aktiv; entsteht beim Erhitzen des Cadinens mit Paraformaldehyd[12]).

Caryophyllen.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{15}H_{24}.$$

Vorkommen: Im Pfefferöl[13]) (*Piper nigrum*), Ceylon-Zimtöl[14]) (*Cinnamomum zeylanicum* Breyne), Copaivabalsamöl[15]), Weißzimtöl[16]) (*Canella alba* Murray), Nelkenöl[17]) (*Eugenia caryophyllata*), Pimentöl[18]) (*Pimenta officinalis* Lindl.).

Eigenschaften: Für Caryophyllen, wie es durch fraktionierte Destillation gewonnen wird: Siedep. 255—258°, Siedep.$_9$ = 119—120°, $d_{20} = 0,902$, $n_D = 1,501$, optisch aktiv. Dieses

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 81 [1887].
2) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 32.
3) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 52.
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 53.
5) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 78 [1887].
6) Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 295 [1892].
7) Lepeschkin, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **40**, 698 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1354.
8) Wallach u. Walker, Annalen d. Chemie **238**, 80, 84 [1887].
9) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 80 [1887].
10) Schreiner u. Kremers, Archiv d. Pharmazie **2**, 300; Proc. Amer. Pharm. Assoc. **47**, 181.
11) Genvresse, Compt. rend. **138**, 1228 [1904].
12) Deussen, Annalen d. Chemie **359**, 245 [1908].
13) Schreiner u. Kremers, Archiv d. Pharmazie **4**, 61; Proc. Amer. Pharm. Assoc. **49**, 350.
14) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 64; vgl. Oktober **1908**, 141.
15) Blanchet, Annalen d. Chemie **7**, 156 [1833]. — Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 294 [1892].
16) Williams, Pharmaz. Rundschau N. Y. **12**, 183 [1894].
17) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 163 [1888]. — Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 298 [1892]. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie, II, **56**, 144 [1897].
18) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 79.

Produkt stellte sich jedoch als Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe heraus, von denen zwei isoliert wurden mit folgenden Eigenschaften:

I. Siedep.$_{16}$ = 132—134°, d_{20} = 0,90346, $n_{D_{20}}$ = 1,49973, $\alpha_{D_{20}}$ = —4,67°.

II. Siedep.$_{17}$ = 128—128,5°, d_{17} = 0,91034, $n_{D_{17}}$ = 1,49899, $\alpha_{D_{17}}$ = —23,57°.

Neben diesen beiden Kohlenwasserstoffen scheint noch ein dritter vorhanden zu sein[1]), dem folgende Daten zukämen: Siedep.$_{14,5}$ = 123—124°, d_{20} = 0,899, $n_{D_{20}}$ = 1,49617, zweifach ungesättigt.

Derivate: Caryophyllentetrabromid $C_{15}H_{24}Br_4$, ölig; aus Caryophyllen und Brom[2]).

Caryophyllendihydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HCl$, Schmelzp. 69—70°; aus Caryophyllen, in Äther gelöst, nach Sättigen mit HCl-Gas[3]).

Isocaryophyllenhydrat $C_{15}H_{25}OH$, Schmelzp. 96°, Siedep. 287—289°, sublimiert in glänzenden Nadeln; das Hydrat entsteht bei der Hydratation des Caryophyllens nach dem Bertramschen Verfahren[4]). Aus dem Alkohol entsteht mit Phosphorpentachlorid ein **Chlorid** $C_{15}H_{25}Cl$, Siedep. = 293—294°, Schmelzp. 63°; mit Phosphorpentabromid ein **Bromid** $C_{15}H_{25}Br$, Schmelzp. 61—62°, rhombisch; mit Jod und gelbem Phosphor ein **Jodid** $C_{15}H_{25}J$, Schmelzp. 61°.

Salpetersäureester des Caryophyllenhydrats $C_{15}H_{25}O \cdot NO_2$, Schmelzp. 96°, rhombisch; aus Caryophyllenhydrat in Alkohol mit rauchender Salpetersäure[4]).

Isocaryophyllenhydratacetat $C_{15}H_{25}O \cdot COCH_3$, zum Teil krystallinisch, wurde aus eben beschriebenem Jodid durch Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig gewonnen[5]).

Phenylurethan des Isocaryophyllenhydrats $C_{15}H_{25}O \cdot COCH_3$, Schmelzp. 136—137° aus Alkoholäther; entsteht durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Carbanil und Alkohol[5]).

Dihydroisocaryophyllen $C_{15}H_{26}$, Siedep.$_{19}$ = 137—138°, d_{20} = 0,919, n_D = 1,4925; entsteht bei der Reduktion des Isocaryophyllenhydrats durch Erhitzen mit Zinkstaub in der Bombe oder bei der Reduktion oben erwähnten Chlorids $C_{15}H_{25}Cl$ mittels Na und Alkohol unter Eiskühlung[6]).

Bei der Wasserabspaltung aus dem Isocaryophyllenhydrat[7]) gewinnt man nicht Caryophyllen zurück, sondern ein Sesquiterpen „Cloven", das tricyclisch ist und bei der Hydratation sich nicht wieder in Isocaryophyllenhydrat zurückverwandeln ließ.

Bei der Oxydation des Caryophyllens mit Chromsäure wurden erhalten eine **Säure** vom Schmelzp. 207° und eine solche vom Schmelzp. 170°, ferner ein indifferenter Körper vom Schmelzp. 218°[8]), nach anderer Untersuchung Oxalsäure und eine **Verbindung** $C_{14}H_{22}O_4$ vom Schmelzp. 120,5°[9]); letztere ist ein Glykol, das ein **Oxim** $C_{14}H_{23}O_4N$ vom Schmelzp. 188,5° liefert.

Caryophyllenbisnitrosochlorid $(C_{15}H_{24} \cdot NOCl)_2$, Schmelzp. ca. 158°; 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Alkohol, 5 ccm Äthylacetat und 5 ccm Äthylnitrit werden gemischt und unter Kühlung 5 ccm einer gesättigten alkoholischen Lösung von Salzsäure eingetragen[10]). Das bei dieser Reaktion gewonnene Nitrosochlorid hat sich als ein Gemisch herausgestellt, dem man mittels Alkohol, welchem 10% Essigsäure zugesetzt sind, die optisch aktive **β-Modifikation** vom Schmelzp. 159° entziehen kann. Die als Rückstand verbleibende **α-Modifikation,** Schmelzp. 177°, ist optisch inaktiv[11]). Außer den Nitrosochloriden bildet sich bei der Reaktion der Nitrosochlorid-Darstellung noch eine **Verbindung** $C_{15}H_{23}O_2N$ vom Schmelzp. 162,5 bis 163,5°.

---

[1]) Deussen, Annalen d. Chemie **359**, 245 [1908]; vgl. **356**, 1 [1907].

[2]) Schreiner, The Sesquiterpenes, S. 69.

[3]) Blanchet, Annalen d. Chemie **7**, 156 [1833]. — Soubeiran u. Capitaine, Annalen d. Chemie **34**, 321 [1840]. — Schreiner u. Kremers, The Sesquiterpenes, S. 112; Chem. Centralbl. **1902**, I, 41.

[4]) Wallach u. Walker, Annalen d. Chemie **271**, 288 [1892].

[5]) Wallach u. Tuttle, Annalen d. Chemie **279**, 393 [1894].

[6]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1038 [1903].

[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 294 [1892].

[8]) Grünling, Diss. Straßburg 1879.

[9]) Deussen, Annalen d. Chemie **359**, 245 [1908]. — Haarmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1062 [1909].

[10]) Wallach u. Walker, Annalen d. Chemie **271**, 295 [1892]. — Schreiner u. Kremers, Archiv d. Pharmazie **2**, 273; Chem. Centralbl. **1899**, II, 943, 1119.

[11]) Deussen, Annalen d. Chemie **356**, 1 [1907].

α-Caryophyllennitrolbenzylamin $C_{15}H_{23}\langle^{NOH}_{NHCH_2C_6H_5}$, Schmelzp. 128°, inaktiv; es entsteht durch Umsetzung von α-Caryophyllenbisnitrosochlorid mit Benzylamin; das **Chlorhydrat** schmilzt bei 195°.

β-Caryophyllennitrolbenzylamin, Schmelzp. 172—173°, optisch aktiv, wird aus der β-Modifikation des Nitrosochlorids gewonnen.

Caryophyllennitrolpiperidid $C_{15}H_{23}\langle^{NOH}_{C_5H_{10}N}$, Schmelzp. 141—142°; aus Caryophyllenbisnitrosochlorid und Piperidin [1]).

α-Nitrosocaryophyllen $C_{15}H_{23}ON$, Schmelzp. 116°; entsteht beim Kochen des reinen α-Nitrosochlorids mit einer Lösung von Na in Methylalkohol [2]); es nimmt in einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ca. 2 Atome Brom auf und liefert eine **Verbindung** vom Schmelzp. 185—186°. — Bei Verwendung nicht reinen α-Nitrosochlorids entstand ein **isomeres Nitrosocaryophyllen** vom Schmelzp. 120—121°, das optisch aktiv war.

Caryophyllennitrosit $C_{15}H_{24}O_3N_2$, Schmelzp. 113°, blaue Nadeln aus Alkohol; aus Caryophyllen, gelöst in der $2^1/_2$ fachen Menge Petroläther, Natriumnitrit und Eisessig [3]). — Wird das Nitrosit in Alkohol gelöst und der Belichtung ausgesetzt, so wandelt es sich in α-Caryophyllennitrosit vom Schmelzp. 113—114° um; eine in benzolischer Lösung vorgenommene Belichtung ergibt β-Caryophyllennitrosit vom Schmelzp. 146—148°. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Nitrosits entsteht **Caryophyllenbisnitrosit** vom Schmelzp. 53—56°. Kocht man das Nitrosit längere Zeit mit Alkohol am Rückflußkühler, so resultiert ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, der dem stark linksdrehenden, aus dem Rohcaryophyllen isolierten Kohlenwasserstoff sehr ähnlich ist.

Caryophyllennitrosat $C_{15}H_{24}O_4N_2$, Schmelzp. 148—149° [4]) (bzw. 159° aus Benzol [5]); aus Caryophyllen, Isoamylnitrit und Eisessig nach Hinzufügen von einem Gemisch von Eisessig und konz. Salpetersäure unter Kühlung; ferner entsteht ein **Nitrosat** vom Schmelzp. 130—130,5° durch direkte Oxydation des Nitrosits mit Chromsäure [6]). — Durch Umsetzung mit Basen entstehen aus dem Nitrosat dieselben Verbindungen wie aus dem Nitrosochlorid.

Caryophyllenoxim $C_{15}H_{22}:NOH$, Schmelzp. 220—223°; durch Kochen von Caryophyllennitrosat mit alkoholischem Kali [7]).

α-Caryophyllennitrosobromid $C_{15}H_{24} \cdot NOBr$, Schmelzp. 144—145°, optisch inaktiv; zur Darstellung wird eine auf —20° abgekühlte Mischung von je 5 ccm Caryophyllen, Essigester, Alkohol und Äthylnitrit allmählich mit 5 ccm mit trocknem HBr gesättigten Äther versetzt [6]). — Beim Erhitzen mit Natriummethylat entsteht aus dem Nitrosobromid **α-Nitrosocaryophyllen** vom Schmelzp. 116°.

Ein **Alkohol** $C_{15}H_{23} \cdot CH_2OH$, $Siedep._{15} = 177—178°$, $d_0 = 0,997$, $n_D = 1,508$, optisch aktiv, entsteht aus Caryophyllen und Paraformaldehyd [8]).

Santalene.

Mol.-Gewicht 204.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im ostindischen Sandelholzöl [9]) (*Santalum album* L.)

[1]) Wallach u. Tuttle, Annalen d. Chemie **279**, 391 [1894]. — Kremers, Schreiner, James, Archiv d. Pharmazie **1**, 209; Chem. Centralbl. **1899**, I, 108.

[2]) Deussen, Annalen d. Chemie **356**, 1 [1907].

[3]) Deussen, Annalen d. Chemie **356**, 1 [1907]; vgl. Kremers, Schreiner u. James, Archiv d. Pharmazie **1**, 209; Chem. Centralbl. **1899**, I, 108. — Schreiner u. Kremers, Archiv d. Pharmazie **2**, 263; Chem. Centralbl. **1899**, II, 943.

[4]) Wallach u. Tuttle, Annalen d. Chemie **279**, 391 [1894].

[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 80.

[6]) Deussen, Annalen d. Chemie **359**, 245 [1908].

[7]) Kremers, Schreiner u. James, Archiv d. Pharmazie **1**, 209; Chem. Centralbl. **1899**, I, 108.

[8]) Genvresse, Compt. rend. **138**, 1228 [1904].

[9]) v. Soden u. Müller, Pharm. Ztg. **44**, 258 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1082; vgl. Archiv d. Pharmazie **238**, 353 [1900].

Eigenschaften: α-Santalen: Siedep.$_9$ = 118—120°, d_{20} = 0,8984, n_D = 1,491, α_D = —15°; β-Santalen: Siedep.$_9$ = 125—127°, d_{20} = 0,892, n_D = 1,4932, α_D = —35°. Das Gemisch beider bildet den Kohlenwasserstoff des Sandelholzöls von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ [1]).

Derivate: Bei der Oxydation mittels Ozon ergibt das α-Santalen

tricyclisches Eksantalal $C_{11}H_{16}O$, Siedep.$_{10}$ = 110—111°, d_{15} = 0,9846, n_D = 1,48905, α_D = ca. +4° (100 mm Rohr), während das β-Santalen als Oxydationsprodukt

bicyclisches Eksantalal $C_{11}H_{16}O$ aufweist[2]) (vgl. Santatole).

α-Santalenacetat $C_{15}H_{25}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{14}$ = 164—165°; durch Erhitzen von α-Santalen im Rohr mit Eisessig auf 180—190° (Guerbet).

β-Santalenacetat $C_{15}H_{25}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{14}$ = 164—168°; auf analoge Weise wie das α-Santalenacetat dargestellt.

α-Santalennitrosochlorid $C_{15}H_{25} \cdot NOCl$, Schmelzp. 122°; durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf eine petrolätherische Lösung des α-Santalens (Guerbet).

α-Santalennitrolpiperidid $C_{15}H_{23}\langle^{NOH}_{C_5H_{10}N}$, Schmelzp. 108—109°; aus dem Nitrosochlorid und Piperidin (Guerbet).

β-Santalennitrosochlorid $C_{15}H_{24} \cdot NOCl$, Schmelzp. 152° (α-Mod.), Schmelzp. 106° (β-Mod.). Die beiden Modifikationen unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol, in dem sich die α-Mod. schwerer auflöst (Guerbet).

β-Santalennitrolpiperidid $C_{15}H_{23}\langle^{NOH}_{C_5H_{10}N}$ aus α-Mod. des β-Nitrosochlorids dargestellt, hat es den Schmelzp. 101°, aus β-Mod. des β-Nitrosochlorids zeigt es den Schmelzp. 104—105° (Guerbet).

Humulen.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{15}H_{24}.$$

Vorkommen: Im ätherischen Öl aus den weiblichen Blütenkätzchen von *Humulus lupulus* L.[3]) und im Pappelknospenöl[4]) (*Populus nigra* L.).

Eigenschaften: Siedep. 260—262°, d_{15} = 0,900, $n_{H\alpha}$ = 1,4978, optisch rechtsdrehend (α_D = +1° bis ca. +5°).

Derivate: Humulentetrabromid $C_{15}H_{24}Br_4$, ölig (Chapman).

Humulendihydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HCl$, d = 1,063, ölig (Chapman).

Humulennitrosochlorid $C_{15}H_{24}NOCl$, Schmelzp. 164—170°; aus Humulen, Äthylnitrit und Salzsäure[5]).

Humulennitrolbenzylamin $C_{15}H_{23}\langle^{NOH}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$, Schmelzp. 136° bzw. 132—133°, aus Humulennitrosochlorid und Benzylamin.

Humulennitrolpiperidid $C_{15}H_{23}\langle^{NOH}_{C_5H_{10}N}$, Schmelzp. 153°; aus Humulennitrosochlorid und Piperidin.

Humulennitrosit $C_{15}H_{24} \cdot N_2O_3$, Schmelzp. 120—121°; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Humulen als blaue Nadeln, die beim Umkrystallisieren farblos werden, dargestellt (Chapman).

Humulenisonitrosit $(C_{15}H_{24} \cdot N_2O_3)_2$, Schmelzp. 166—168° (Chapman, sowie Kremers, Schreiner und James), Schmelzp. 172° (Fichter und Katz); ist in den Mutterlaugen des blauen Nitrosits enthalten, oder entsteht beim Kochen des blauen Nitrosits mit Alkohol.

---

[1]) Guerbet, Compt. rend. **130**, 417, 1324 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 217 [1900]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3321 [1907].

[2]) Semmler, a. a. O.

[3]) Chapman, Chemical News **68**, 97 [1893]; **70**, 302 [1895]; Chem. Centralbl. **1893**, II, 650; **1895**, I, 223; **1898**, II, 360. — Kremers, Schreiner u. James, Archiv d. Pharmazie **1**, 209; Chem. Centralbl. **1899**, I, 108.

[4]) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 890 [1873]; **7**, 1486 [1874]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1887**, 36. — Fichter u. Katz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3183 [1899].

[5]) Chapman, Journ. Chem. Soc. **67**, 780 [1895]. — Fichter u. Katz, a. a. O.

Nitroso- oder Isonitrosohumulen $C_{15}H_{22} : NOH$, Siedep.$_{13}$ = 185—195°, ölig; aus Nitrosochlorid mittels Natriumäthylat (Fichter und Katz).

Humulennitrosat $(C_{15}H_{24} \cdot N_2O_4)_2$ (?) hat den Schmelzp. 162—163° (Chapman).

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aus dem Öl von *Pittosporum undulatum.*

Mol.-Gewicht 204.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

Vorkommen: In dem Öl von *Pittosporum undulatum* wurde ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aufgefunden, das auf Grund seiner Daten: Siedep. 263—264°, $d_{15\,15}$ = 0,9100, $n_{D_{20}}$ = 1,5030, optisch inaktiv, zu den bicyclischen, zweifach ungesättigten Sesquiterpenen zu rechnen ist[1]).

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ im Ageratumöl.

Mol.-Gewicht 204.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11.76% H.

Vorkommen: In dem ätherischen Öle von *Ageratum conyzoides* wurde ein Sesquiterpen aufgefunden, das vielleicht bicyclisch, zweifach ungesättigt ist[2]).

Außer diesen besprochenen Sesquiterpenen, die zum größten Teil zu den bicyclischen, zweifach ungesättigten Verbindungen zu rechnen sind, wurden noch in folgenden Ölen Sesquiterpene aufgefunden, denen eine ähnliche Struktur zukommen dürfte:

In einem Blätteröl aus *Amorpha fruticosa* wurde ein „Amorphen" genanntes Sesquiterpen gefunden[3]): Siedep. 250—260°, d_{15} = 0,916, $n_{D_{15}}$ = 1,50652.

Aus dem Rhizon von *Aralia nudicaulis* ein Sesquiterpen[4]) „Aralien": Siedep.$_{760}$ = 260—270°, d_{20} = 0,9086, n_D = 1,49936, $[\alpha]_D$ = —7 bis —8° (benzol. Lösung).

In dem aus Conimaharz (*Icica heptaphylla*) gewonnenen ätherischen Öl war ein Sesquiterpen „Conimen" enthalten[5]): Siedep. 264°.

Aus dem Citronellöl konnte neben dem schon besprochenen leichten, wahrscheinlich acyclischen Sesquiterpen noch ein zweites Sesquiterpen[6]) isoliert werden: Siedep.$_{760}$ = 272—275°, Siedep.$_{16}$ = 170—172°, d_{15} = 0,912, α_D = +5° 50′.

Aus Mitcham-Pfefferminzöl (*Mentha* spec.) wurde ein Sesquiterpen isoliert[7]) vom Siedep. 255—260°, d_{21} = 0,912, α_D = +9° 2′.

Im Rosenholzöl ist ein Sesquiterpen[8]) enthalten: Siedep. 249°, d_{20} = 0,9042, n_C = 1,4911, α_D = —11°; **Hydrochlorid** ist ölig.

Im Salbeiöl (*Salvia officinalis* L.) wurde ein Sesquiterpen[9]) konstatiert: Siedep. 264—270°, d_0 = 0,9198, d_{24} = 0,9072, α_D = +3° 14′.

Weitere Sesquiterpene wurden nachgewiesen im Angelicawurzelöl[10]) (*Angelica archangelica* L.), Basilicumöl[11]) (*Ocimum basilicum* L.), Boldoblätteröl[12]) (*Peumus boldus* L.), Cubebenöl[13]) (*Piper cubeba* L.), Edeltannennadel- und Hemlocktannennadelöl[14]) (*Abies pectinata*), Feuerkrautöl[15]) (*Erechthites hieracifolia* Raf.), algerischen Fenchelöl[16]) (*Foeniculum vulgare*), im

---

[1]) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **89**, 1083 [1906].

[2]) van Romburgh, Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 57.

[3]) Pavesi, Soc. chimica di Milano **11**, 3 [1904].

[4]) Alpers, Amer. Journ. Pharm. **71**, 370 [1899].

[5]) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie **180**, 253 [1875]; Journ. Chem. Soc. **29**, 175 [1876].

[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 19.

[7]) Flückiger u. Power, Pharmaz. Journ. III, **11**, 220; Archiv d. Pharmazie **218**, 222 [1880].

[8]) Gladstone, Jahresbericht d. Chemie **1863**, 546; Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].

[9]) Muir u. Sugiura, Journ. Chem. Soc. **33**, 297 [1878]; Pharmaz. Journ. **37**, 294; Jahresbericht d. Chemie **1877**, 957; **1878**, 980; vgl. Muir, Journ. Chem. Soc. **37**, 678 [1880].

[10]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1811 [1896].

[11]) van Romburgh, Over de aetherische olie uit Ocimum Basilicum L., Amsterdam **1900**, 446.

[12]) Tardy, Journ. Pharm. Chim. VI, **19**, 132 [1904].

[13]) Wallach, Annalen d. Chemie **238**, 78 [1887].

[14]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 291, 294 [1893].

[15]) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2852 [1882].

[16]) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 994 [1902].

Öle verschiedener Hanfarten[1]) (*Cannabis* spec.), Kessowurzelöl[2]) (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.), Lavendelöl[3]) (*Lavandula vera* D. C.), mexikanischen Linaloeöl[4]) Selleriesamenöl[5]) (*Apium graveolens* L.), Spiköl[6]) (*Lavandula spica* D. C.), Cascarillöl[7]) (*Croton eluteria* Bennet), Spiraeaöl[8]) (*Spiraea ulmaria* L.), Sternanisöl[9]) (*Illicum religiosum*), Grasser Verbenaöl[10]) (*Verbena triphylla*), Zitwersamenöl[11]) (*Curcuma zedoaria*), Öl aus *Melaleuca* spec.[12]), Öl aus *Leptospermum Liversidgei*[13]), *Cryptomeria japonica*[14]), *Ocotea usambarensis* Engl.[15]), Calmusöl[16]) (*Acorus calamus*).

Patschulene.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{15}H_{24}.$$

Vorkommen: In dem Patschuliöl[17]) (*Pogostemon Patchouli* Pell.).

Eigenschaften: In dem Öl findet sich ein Gemisch von Sesquiterpenen, die durch fraktionierte Destillation getrennt wurden:

Patschulen I: $Siedep._{750} = 264—265°$, $Siedep._{3-4} = 95—96°$, $d_{15} = 0,9335$, $\alpha_{D_{20}} = -58° 45'$.

Patschulen II: Siedep. 273—274°, $\alpha_D = +0° 45'$.

Derivate: Die **Hydrochloride** der Sesquiterpene krystallisieren nicht, auch sind sonstige feste Derivate nicht erhalten worden.

Cedrene.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$$C_{15}H_{24}.$$

Vorkommen: Im ätherischen Öl der Ceder[18]) (*Juniperus virginiana*).

Eigenschaften: $Siedep._{12} = 124—126°$, $d_{15} = 0,9354$, $n_D = 1,50233$, $\alpha_D = -55°$.

Derivate: Anlagerungsprodukte von HCl oder HBr an das Molekül des Cedrens können wohl erhalten werden, doch sind sie sehr unbeständig[19]).

Cedrenglykol $C_{15}H_{26}O_2$, Schmelzp. 160°, $Siedep._{12} = 186—187°$, $d_{15} = 1,053$; entsteht bei der Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganatlösung[20]); gleichzeitig bildet sich

---

[1]) Valente, Gazette chimica ital. **10**, 540 [1880]; **11**, 196 [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2431 [1880]; **14**, 1717 [1881]. — Vignolo, Gazetta chimica ital. **25**, I, 110 [1895]. Wood, Spivey u. Esterfield, Journ. Chem. Soc. **69**, 539 [1896].
[2]) Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 483 [1890].
[3]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1187 [1892].
[4]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **121**, 168 [1895].
[5]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 492, 501, 1419, 1424, 1427 [1897].
[6]) Bouchardat, Compt. rend. **117**, 55 [1893].
[7]) Thoms, Apoth.-Ztg. **14**, 562 [1899]. — Fendler, Archiv d. Pharmazie **238**, 688 [1900].
[8]) Ettling, Annalen d. Chemie **35**, 243 [1840].
[9]) Tardy, Thèse Paris **1902**, 22.
[10]) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 1113 [1902].
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 143.
[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 21.
[13]) Bericht der Firma Schimmel & Co. — Oktober **1906**, 49. Baker u. Smith, Journ. and Proc. Roy. Soc. of N. S. Wales **1906**.
[14]) Keimazu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1905**, 189.
[15]) Schmidt u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 652 [1906].
[16]) Asahina, Apoth.-Ztg. **21**, 987 [1906].
[17]) v. Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3353 [1904]; vgl. Gladstone, Journ. Chem. Soc. II, **2**, 1; Jahresbericht d. Chemie **1863**, 545.
[18]) Walter, Annalen d. Chemie **39**, 249 [1841]; **48**, 35 [1843].
[19]) Rousset, Bulletin de la Soc. chim. III, **17**, 485 [1897]; vgl. Chapoteaut, Bulletin de X Soc. chim. II, **37**, 303 [1882]. — Chapman u. Burgeß, Proc. Chem. Soc. **168**, 140; Chemical laews **74**, 95. — v. Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3353 [1904].
[20]) Semmler u. Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3521 [1901].

als weiteres Oxydationsprodukt ein **Diketon** oder **Ketoaldehyd** $C_{15}H_{24}O_2$, dessen **Semicarbazon** bei 234° schmilzt.

Cedrenketosäure $C_{15}H_{24}O_3$, deren **Semicarbazon** bei 245°, deren **Oxim** bei ca. 180—190° schmelzen, ist ebenfalls ein Oxydationsprodukt des Cedrens mit Kaliumpermanganat. — Der Verlauf der Reaktion an dem für dieselbe in Betracht kommenden Teil des Cedrenmoleküls ist folgender:

```
   C   C          C   C            C   C           C   C
                      |            |   |
   CH  CH         CH  CHOH         CH  CHO         CH  COOH
     \//    →       \/      →     /\         →    /\
 C   C          C    COH        C    CO             CO
     |               |               |              |
     CH3             CH3             CH3            CH3
 Rest des      Glykol C15H26O2   Ketoaldehyd      Ketosäure
Cedrenmoleküls
```

Die Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ kann als Methylketosäure mit unterbromiger Säure zur entsprechenden **Dicarbonsäure** $C_{14}H_{22}O_4$ abgebaut werden; die Konstitution der letzteren ergibt sich aus der Ketosäure ohne weiteres.

Die Oxydation des Cedrens mittels Chromsäure wurde von Rousset sowie von Semmler und Hoffmann ausgeführt. Ersterer erhielt ein **Keton** $C_{15}H_{24}O$, $\text{Siedep.}_{7,5} = 147—151°$, das er **Cedron** nennt und dessen Oxim den $\text{Siedep.}_8 = 175—180°$ zeigte; es ließ sich zum Alkohol **Isocedrol** $C_{15}H_{26}O$, $\text{Siedep.}_7 = 148—151°$ reduzieren, dessen **Benzoylverbindung** zeigte den $\text{Siedep.}_6 = 221—223°$. Semmler und Hoffmann erhielten bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure ein **Keton** $C_{15}H_{22}O$, das sie ebenfalls „Cedron" nennen, $\text{Siedep.}_{11} = 148—151°$, $d_{12,5} = 1{,}010$, $n_D = 1{,}51202$, $[\alpha]_D = -91° 30'$; auch sie erhalten bei der Reduktion einen **Alkohol** $C_{15}H_{26}O$, $\text{Siedep.}_{9,5} = 148—151°$, $d_{18} = 1{,}007$, $n_D = 1{,}51202$, $[\alpha]_D = -20° 30'$. Den Verlauf der Reaktion erklären Semmler und Hoffmann folgendermaßen:

```
   C   C           C   C           C   C
                   |   |           |   |
   CH  CH          CH  CO          C   CO
  /\//      →     /\/      →      /\\/
 C   C          C   COH          C   C
     |              |                |
     CH3            CH3              CH3
 Rest des       intermediär       Cedron
Cedrenmoleküls
```

Reduktion mittels Jodwasserstoff im Rohr bei höherer Temperatur führt zu einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$, $\text{Siedep.}_{10} = 116—122°$, $d_{15} = 0{,}9052$, $n_D = 1{,}48712$.

Cloven.

Mol.-Gewicht 204.
Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Es wird aus dem Isocaryophyllenhydrat, das sich als Bestandteil des Nelkenöls (*Eugenia caryophyllata*) findet, durch Wasserabspaltung gewonnen[1]).
Eigenschaften: Siedep. 261—263°, $d_{18} = 0{,}930$, $n_{D_{18}} = 1{,}50066$.

Vetiven.

$C_{15}H_{24}$.

Vorkommen: Im Vetiveröl[2]) findet sich ein Sesquiterpen: Siedep. ca. 260°, $d = 0{,}9332$, $n_A = 1{,}5061$, optisch rechtsdrehend.

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 294 [1892].
[2]) Gladstone, Journ. Pharm. **31**, 687, 705. — Genvresse u. Langlois, Compt. rend. **135**, 1059 [1902]; Chem.-Ztg. **26**, 501 [1902].

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ des Calmuswurzelöls.

Vorkommen: Im Calmuswurzelöl[1]) (*Acorus calamus* L.) ist ein Sesquiterpen enthalten vom Siedep. 255—258°, $d_0 = 0,942$, $d_{14} = 0,9323$.

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ des Galgantöls.

Vorkommen: Im Galgantöl[2]) (*Alpinia officinarum* Hance) ist ein Sesquiterpen aufgefunden worden, das zwischen 230—240° siedete und $d_{20} = 0,932$, $n_{D_{20}} = 1,4922$, $[\alpha]_{D_{20}} = -27° 12'$ zeigte. Es gibt ein **Dihydrochlorid** $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HCl$ vom Schmelzp. 51°.

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ im Sandarakharzöl.

Vorkommen: In dem ätherischen Öl des Harzes der Pinacee *Callitris quadrivalvis* Venth. ist ein Sesquiterpen: Siedep. 260—280°, $d_{15/15} = 0,9386$, $n_D = 1,5215$, enthalten[3]).

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ im Myrrhenöl.

Vorkommen: Im Myrrhenöl[4]) wurde ein Sesquiterpen: $Siedep._{12} = 163—168°$, $d_{20} = 0,926$, $[\alpha]_D = +22,75°$, konstatiert, dessen **Dihydrochlorid** $C_{15}H_{24} \cdot 2\,HCl$ lange Nadeln vom Schmelzp. 116—117° bildet.

Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ im Oleum cadinum.

Vorkommen: Im Oleum cadinum findet sich ein Sesquiterpen[5]): $Siedep._{760} = 262—263°$, $Siedep._{20} = 135—140°$, $d_{20\,4} = 0,9204$, $n_{D_{20}} = 1,5159$; es gibt zum Unterschied von Cadinen keine festen Chlorhydrate.

Außer den abgehandelten Sesquiterpenen sind noch einige andere aufgefunden worden, deren Struktur ev. eine tricyclische ist:

Im Öl verschiedener Eucalyptusarten[6]) (*Eucalyptus* spec.) wurde ein Sesquiterpen „Aromadendren": Siedep. 260—265°, $d_{19} = 0,9249$, konstatiert.

Im Gurjunbalsamöl[7]) findet sich ein Sesquiterpen „Gurjunen", $d_{15} = 0,920$, $\alpha_D = -136°$. Aus dem Porschöl[8]) (*Ledum palustre*) wurde ein Alkohol herausfraktioniert, der bei der Wasserabspaltung das Sesquiterpen „Leden": $Siedep._{752} = 264°$, $d_0 = 0,9349$, $d_{19} = 0,9237$, liefert.

Im Beerenöl von *Laurus nobilis* L.[9]) ist ein Sesquiterpen: Siedep. 250°, $d_{15} = 0,925$, $\alpha_D = -7,227°$, enthalten.

Das Minjak Lagam-Balsamöl[10]) enthält ein Sesquiterpen: Siedep. 249—251°, $d_{19} = 0,923$, $\alpha_D = -9,9°$.

III. Diterpene und Polyterpene.

Die Diterpene und Polyterpene sind bisher nicht als fertig gebildete Produkte unter den Bestandteilen der ätherischen Öle aufgefunden worden, sondern sie werden nur als Derivate erhalten. Sie sollen der besseren Übersicht wegen an dieser Stelle zusammenhängend abgehandelt werden.

---

[1]) Kurbatow, Annalen d. Chemie **173**, 4 [1874].
[2]) Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **26**, 308 [1902].
[3]) Henry, Journ. Chem. Soc. **79**, 1149 [1901.
[4]) Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 412 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 43.
[5]) Lepeschkin, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **40**, 126 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2040; vgl. Schindelmeiser, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **40**, 181 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 598.
[6]) Smith, Journ. and Proc. Roy. Soc. of N. S. Wales **35** [1901].
[7]) Werner, Zeitschr. f. Chemie **5**, 588; Jahresbericht d. Pharmazie **1863**, 50; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1905**, 33.
[8]) Rizza, Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **19**, 319 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 562. — Hjelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3087 [1895].
[9]) Blas, Annalen d. Chemie **134**, 1 [1864].
[10]) Haußner, Archiv d. Pharmazie III, **21**, 241 [1883].

Colophen.

$C_{20}H_{32}$.

Das Colophen entsteht aus dem Terpentinöl durch Einwirkung konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid, ferner bei der Destillation des Colophoniums [1]) oder durch Erhitzen von Terpentinöl mit Benzoesäure [2]).

Eigenschaften: Siedep. 318—320°, Dampfdichte bei 288° unter 20 mm = 8,3.

Metaterebenthen.

$C_{20}H_{32}$.

Es wurde durch Erhitzen von Terpentinöl auf 300° dargestellt [3]).

Eigenschaften: Der Siedepunkt soll über 360° liegen, d_{20} = 0,931, optisch aktiv je nach dem Ausgangsmaterial.

Diterpilen.

$C_{20}H_{32}$.

Entsteht beim Erwärmen von 2 Teilen Limonen mit 1 Teil Ameisensäure [4]).

Eigenschaften: Siedep.$_{40}$ = 212—215°, d_0 = 0,9404, optisch inaktiv. Es bildet mit Salzsäure ein Monohydrochlorid.

Diterpen $C_{20}H_{32}$ aus Menthon.

Durch Erhitzen von Menthon mit Phosphorsäureanhydrid [5]).

Eigenschaften: Siedep. ca. 320—325°, $d_{0/0}$ = 0,9535, dickflüssiges Öl. Mit rauchender Salpetersäure gibt es ein gelb gefärbtes Nitroprodukt.

Dicinen.

$C_{20}H_{32}$.

Aus Wurmsamenöl durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid [6]).

Eigenschaften: Siedep. 328—333°.

Paracajeputen.

$C_{20}H_{32}$.

Aus Cajeputöl mit Phosphorsäureanhydrid [7]).

Eigenschaften: Siedep. 310—316°; ev. identisch mit Dicinen.

Dicarvenen.

$C_{20}H_{32}$.

Durch Invertierung des Carvenens mit alkoholischer Schwefelsäure [8]).

Eigenschaften: Siedep.$_{10}$ = 170—173°, d_{20} = 0,928, n_D = 1,5175.

---

[1]) Deville, Annalen d. Chemie **37**, 192 [1841]; **71**, 350 [1849]; vgl. Gerhardt, Lehrbuch III, 624.

[2]) Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. **113**, 551 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 904 [1891]; vgl. Riban, Annales de Chim. et de Phys. V, **6**, 40 [1875].

[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. III, **39**, 19.

[4]) Lafont, Annales de Chim. et de Phys. VI, **15**, 174 [1888].

[5]) Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 692 [1892].

[6]) Hell u. Stürcke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1971 [1884].

[7]) Schmidt, Jahresbericht d. Chemie **1860**, 481.

[8]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 524 [1909].

Amyrilene.

$C_{30}H_{48}$.

Durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen, die sich im Elemiharz als Amyrine $C_{30}H_{49}OH$ befinden, werden zwei Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$ erhalten[1].

Eigenschaften: **α-Amyrilen,** Schmelzp. 134—135°, $[\alpha]_D = +109,48°$;
β-Amyrilen, Schmelzp. 175—178°, $[\alpha]_D = +112,19°$.

Das α-Amyrilen wandelt sich beim Stehen mit Phosphorsäureanhydrid in Benzollösung in **l-α-Amyrilen** vom Schmelzp. 193—194°, $[\alpha]_D = -104,9°$, um.

Tetraterpen.

$C_{40}H_{64}$.

Das Tetraterpen entsteht bei der Behandlung von französischem Terpentinöl mit Antimontrichlorid bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur[2].

Eigenschaften: Amorphe durchsichtige Masse, d = 0,977, die über 100° schmilzt und bei 350° noch nicht siedet. Sie ist für HCl und HBr-Gas aufnahmefähig.

B. Alkohole der Terpenreihe.

I. Terpenalkohole.

Citronellol = Dimethyl-2, 6-okten-2-ol-8.

Mol.-Gewicht 156.
Zusammensetzung: 76,92% C, 12,82% H.

$C_{10}H_{20}O$.

```
H3C   CH2            H3C   CH3
   \ //                 \ /
    C                    C
    |                    ||
   CH2                   CH
HOH2C \CH2    und   HOH2C \CH2
 H2C   CH2           H2C   CH2
    \ /                 \ /
    CH                   CH
    |                    |
   CH3                  CH3
```

Vorkommen: Das Citronellol findet sich im Gemisch mit anderen Alkoholen, besonders solchen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, im Rosenöl (*Rosa damascena*) und im Pelargoniumöl[3] (*Pelargonium odoratissimum*). Je nach der Art der Isolierung usw. waren stets mehr oder weniger reines Citronellol beim Versuche der Isolierung des Alkohols erhalten worden, eine Tatsache, durch welche die Aufstellung der verschiedenen Namen: Roseol, Rhodinol, Reuniol usw. ihre Erklärung findet.

Die Trennung der Alkohole $C_{10}H_{18}O$ von dem Citronellol $C_{10}H_{20}O$ ist durch mehrere Verfahren ermöglicht worden: Stellt man die Phtalestersäuren aller in den betreffenden Ölen vorhandenen primären Alkohole dar und erhitzt das Gemisch derselben auf ca. 200°, so tritt völlige Zersetzung der Geranylphtalestersäure ein, während die Citronellylphtalestersäure

[1] Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1242 [1887]; **23**, 3186 [1890]; **24**, 3834, 3836 [1891].

[2] Riban, Annales de Chim. et de Phys. V, **6**, 40 [1875].

[3] Eckart, Archiv d. Pharmazie **229**, 355 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4205. — Markownikow u. Reformatzky, Journ. f. prakt. Chemie II, **48**, 493 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3191 [1890]. — Barbier, Compt. rend. **117**, 177, 1092 [1893]; **118**, 1154 [1894]; **119**, 281 334 [1894]. — Hesse, Journ. f. prakt. Chemie II, **50**, 472 [1894]. — Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chemie II, **53**, 42 [1896]. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 185 [1894].

zurückbleibt und mit Natronlauge in ihre Komponenten gespalten werden kann[1]). Ähnliche Erfolge werden durch entsprechende Behandlung des Camphersäureesters der primären Alkohole erhalten[2]). Erhitzt man ein Gemisch von Geraniol und Citronellol 6—8 Stunden hindurch auf 200—240°, so tritt völlige Zersetzung des Geraniols ein, während Citronellol zurückbleibt[3]). Geraniol verharzt fernerhin, wenn das Gemisch der Alkohole auf 140—160° erhitzt wird[4]); das Citronellol wird in den Benzoesäureester übergeführt. — Sind geringe Mengen von Citronellol neben viel Geraniol nachzuweisen, so wendet man folgendes Verfahren an: Die Alkohole werden zu PCl_3, das sich in absolutem Äther befindet, hinzugefügt unter gleichzeitiger starker Abkühlung. Das Citronellol wird hierbei in eine chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure übergeführt, die sich in Natronlauge löst und dadurch vom Geraniol getrennt werden kann. Die Verarbeitung der Phosphorigestersäure geschieht mittels konz. Natronlauge, wodurch Citronellol in Freiheit gesetzt wird[5]). Kühlt man eine bei 20—25° gesättigte Lösung der Phtalestersäuren der Alkohole auf —5° ab, so scheidet sich die Geranylphtalestersäure aus, während die Citronellolverbindung gelöst bleibt[6]); eine Methode, deren Zuverlässigkeit jedoch angezweifelt wird[7]). Durch Kochen der Alkohole mit 2 Volumen 100 proz. Ameisensäure wird Geraniol vernichtet, während das Citronellol in den Ameisensäureester übergeführt wird und als solcher bestimmt werden kann[8]).

Außer in dem Rosen- und Pelargoniumöl findet sich Citronellol, wenn auch nur in geringer Menge, im Öl von *Piper Volkensii* C. D. C.[9]) und im Sadebaumöl[10]) (*Juniperus sabina*).

Darstellung: Durch Reduktion von Citronellal mittels Natriumamalgam und Essigsäure[11]), ein Verfahren, das verschiedene Modifikationen erfuhr[12]). Der Citronellsäureäthylester geht durch Reduktion mit Na und Alkohol in Citronellol über[13]). Aus dem Nitril der Geraniumsäure entsteht durch Reduktion das Amin, welches durch Behandlung mit salpetriger Säure in Citronellol übergeht[14]). — Menthonitril läßt sich in Menthonylamin überführen, welches durch Einwirkung salpetriger Säure in Citronellol verwandelt werden kann[15]).

Eigenschaften: Siedep. 225—226°, $Siedep._{15}$ = 113—115°, $d_{20} = 0{,}861$, $n_D = 1{,}45789$, optisch aktiv, und zwar ist natürliches Citronellol linksdrehend.

Derivate: Dihydrocitronellol $C_{10}H_{22}O$, $Siedep._{15}$ = 109—111°; entsteht durch Reduktion des Citronellols mittels reduzierten Nickels[16]). — Der **Brenztraubensäureester** dieser Verbindung siedet unter 14 mm Druck bei 144—146°; das **Semicarbazon** des Esters schmilzt bei 124—125°.

Wird Citronellol 12 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure auf 180—200° erhitzt[17]), so resultiert der

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$, Siedep. 158—160°, $d_{0/0} = 0{,}77003$, $d_{20/0} = 0{,}75504$.

Citronellolozonid $C_{10}H_{20}O_6$; entsteht beim Ozonisieren des Citronellols in einer Tetrachlorkohlenstofflösung. Bei der Destillation usw. spaltet es sich in Aceton und aldehydartige Körper[18]).

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 921 [1896].
[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie II, **50**, 472. — Wallach u. Naschold, Chem. Centralbl. **1896**, I, 809.
[3]) Wallach u. Naschold, Chem. Centralbl. **1896**, I, 809.
[4]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122**, 530, 673 [1896].
[5]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 921 [1896].
[6]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126**, 1725 [1898]; Bulletin de la Soc.. chim. III, **19**, 633 [1898].
[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1898**, 67.
[8]) Walbaum u. Stephan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2306 [1900]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 81.
[9]) Schmidt u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 656 [1906].
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 80.
[11]) Dodge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 175 [1890]; **24**, Ref. 90 [1891].
[12]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 906 [1896]. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 38 [1897].
[13]) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. **138**, 1699 [1904].
[14]) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **29**, 1046 [1903].
[15]) Wallach, Annalen d. Chemie **278**, 316 [1894]; **296**, 129 [1897].
[16]) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 1303 [1915]. — Bouveault u. Blanc, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 1208 [1904].
[17]) Markownikow u. Reformatzki, Journ. f. prakt. Chemie II, **48**, 308 [1893].
[18]) Harries u. Himmelmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2187 [1908].

Citronellolglykol $C_{10}H_{22}O_2 = \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Siedep.$_{10}$ = 144—146°; es entsteht beim Schütteln von Citronellol mit 10 proz. Schwefelsäure[1]).

Citronellolglycerin $C_{10}H_{22}O_3 = \begin{matrix} HOH_2C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Siedep.$_{100}$ = ca. 240°, $d_{0/0}$ = 1,0445, $d_{20/0}$ = 1,0343, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Äther; es bildet sich bei gemäßigter Oxydation des Citronellols mit Kaliumpermanganat[2]). — Das **Citronellolglycerintriacetat** $C_{10}H_{19}(O \cdot COCH_3)_3$, aus Glycerin und Essigsäureanhydrid, hat: Siedep.$_{20}$ = 195°, Siedep.$_{40}$ = 215—220°, $d_{0/0}$ = 1,0594, $d_{20/0}$ = 1,0420, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich[3]). — Wird das Glycerin mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert oder wendet man zur Oxydation des Citronellols größere Mengen von Kaliumpermanganat an, so erhält man als Oxydationsprodukte Ameisensäure und **β-Methyladipinsäure** $C_7H_{12}O_4$, Schmelzp. 86°, Siedep.$_{10}$ = 210°.

Bei der Oxydation des Citronellols mit Chromsäure, Beckmannscher Chromsäuremischung, Salpetersäure usw. werden Citronellol, Citronellsäure usw., bzw. die Oxydationsprodukte dieser Verbindungen erhalten (vgl. die angeführten Arbeiten).

Citronellol-Natriumbisulfit Additionsprodukt $C_{10}H_{19}OH \cdot NaSO_3H$, leichtlöslich in Wasser, löslich in kaltem Äthyl- und Methylalkohol; es wird dargestellt durch Schütteln des Citronellols mit einer wässerigen Auflösung von Natriumbisulfit[4]).

Citronellylformiat $C_{10}H_{19}O \cdot COH$, Siedep.$_{10}$ = 97—100°; durch Stehen des Gemisches der Reagenzien oder durch kurzes Kochen derselben miteinander[5]).

Citronellylacetat $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{15}$ = 119—121°, $d_{17,5}$ = 0,8928, $n_{D_{17,5}}$ = 1,4456, $[\alpha]_D$ = +2° 37′; durch Kochen von Citronellol mit Essigsäureanhydrid[1]).

Über weitere Ester des Citronellols, wie das **Valerianat**, **Capronat** und **Crotonat**, siehe die Arbeit von Flatau und Labbé[6]).

Citronellsäure-Citronellylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_9H_{17}$, entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation des Citronellols mit Beckmannscher Chromsäuremischung[7]).

Citronellylbenzoat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_5$, Siedep.$_{10}$ = 218—220°; aus Citronellol und Benzoylchlorid[8]).

Citronellylphtalsäure $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} COOC_{10}H_{19} \\ COOH \end{matrix}$, Öl, d_0 = 1,0452; aus Citronellol und Phtalsäureanhydrid[9]). — Das **Silbersalz** schmilzt bei 120—124°. Der Methylester bildet einen dicken Sirup, aus dem durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak das **Phtalamid** vom Schmelzp. 219—220° erhalten wurde.

Citronellylcamphersäure $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} COOC_{10}H_{19} \\ COOH \end{matrix}$, durch Erhitzen von Citronellol mit Camphersäureanhydrid in benzolischer Lösung[10]).

Citronellylbrenztraubensäureester $C_{10}H_{19}O \cdot COCOCH_3$, Siedep.$_{10}$ = 143°; entsteht beim Erhitzen[11]) des Citronellols mit Brenztraubensäure auf 140—150°. — Das **Semicarbazon des Esters** schmilzt bei 110—112° (aus Methylalkohol).

Citronellyldiphenylurethan $C_{10}H_{19}O \cdot CON(C_6H_5)_2$, Öl; bildet sich beim Erwärmen von Citronellol, Diphenylcarbaminsäurechlorid und Pyridin auf dem Wasserbade[12]).

---

1) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 907 [1896].
2) Markownikow u. Reformatzki, Journ. f. prakt. Chemie II, **48**, 303 [1893].
3) Markownikow u. Reformatzki, a. a. O. — Wallach, Chem. Centralbl. **1896**, I, 869.
4) Labbé, Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 907 [1896].
5) Walbaum u. Stephan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2306 [1900]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 82.
6) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126**, 1725 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 299.
7) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 33 [1897].
8) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122**, 673 [1896].
9) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 40 [1897]. — Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 83 [1898]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 15.
10) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie II, **50**, 472 [1894].
11) Bouveault u. Gourmand, Compt. rend. **138**, 1699 [1904].
12) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 28, 42 [1897].

Geraniol-Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 6-ol-8

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
H3C  CH2              H3C  CH3
   \//                   \/
    C                    C
    |                    |
   CH2                   CH
HOH2C \CH2    und   HOH2C \CH2
  HC\\ /CH2           HC\\ /CH2
      C                   C
      |                   |
     CH3                 CH3
```

Vorkommen: Im Palmarosaöl[1]) (*Andropogon Schoenanthus*), Citronellöl[2]) (*Andropogon nardus* L.), Lemongrasöl[3]) (*Andropogon citratus* D. C.), Gingergrasöl[4]) (*Andropogon* spec.), im canadischen Schlangenwurzöl[5]) (*Asarum canadense* L.), Ylang-Ylangöl[6]) (*Unona odoratissima*), Champacablütenöl[7]) (*Michelia* spec.), Muskatnußöl[8]) (*Myristica fragrans*), Sassafrasblätteröl[9]) (*Sassafras officinale* Nees), im Öl aus *Lindera sericea* Bl.[10]), Lorbeerblätteröl[11]) (*Laurus nobilis* L.), Rosenöl[12]) (*Rosa damascena* Mill.), im Öl aus *Acacia cavenia* und *farnesiana*[13]), in Geraniumölen[14]) (*Pelargonium* spec.), Neroliöl[15]) (*Citrus Bigaradia* Risso), Petitgrainöl[16]) (*Citrus Bigaradia* Risso), Citronenöl[17]) (*Citrus Limonum* Risso), Linaloeöl[18]) (*Bursera* und *Ocotea* spec.), Darwiniaöl[19]) (*Darwinia fascicularis* Rudge und *Darwinia taxifolia* A. Cunn.), Eucalyptusöl[20]) (*Eucalyptus Macarthuri* und *Eucalyptus Staigeriana* F. v. M.), Verbenaöl[21]) (*Verbena triphylla* L.), Lavendelöl[22]) (*Lavandula vera* D. C.).

Die Abscheidung des Geraniols aus den Ölen geschieht in erster Linie durch fraktionierte Destillation, darauf durch Veresterung mit Phtalsäureanhydrid. Von dem gleichzeitig re-

---

[1]) Jacobsen, Annalen d. Chemie **157**, 232 [1871]. — Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 326 [1896]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1098 [1890].

[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1900**, 12.

[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 32.

[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 52; **1905**, 33; Oktober **1904**, 41.

[5]) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 59 [1902].

[6]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 407, 576, 1045, 1051 [1894]; **13**, 140 [1895].

[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 18.

[8]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].

[9]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 1; Chem. Centralbl. **1897**, II, 42.

[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1907**, 68.

[11]) Molle, Inaug.-Diss. Basel 1904.

[12]) Eckart, Archiv d. Pharmazie **229**, 355; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2405 [1891].

[13]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 235 [1903]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1903**, 17; Oktober **1903**, 14.

[14]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **119**, 281, 334. — Hesse, Journ. f. prakt. Chemie II, **50**, 472 [1894]; **53**, 238 [1896]. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie **II**, **49**, 191 [1894].

[15]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 481 [1902].

[16]) Passy, Bulletin de la Soc. chim. III, **17**, 519 [1897]. — Charabot u. Pillet, Bulletin de la Soc. chim. III, **21**, 74 [1899].

[17]) Umney u. Swinton, Pharmac. Journ. London **61**, 196, 370.

[18]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 42.

[19]) Baker u. Smith, Journ. and Proc. Roy. Soc. of N. S. Wales **33**, 163 [1899].

[20]) Smith, Chemical News **83**, 5; Chem. Centralbl. **1901**, I, 319. — Baker u. Smith, Pharmac. Journ. IV, **22**, 571 [1906].

[21]) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 1113 [1902].

[22]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 32; **1903**, 40.

agierenden Citronellol, wenn dieses vorhanden, trennt man es durch fraktionierte Krystallisation der Citronellyl- und Geranylphtalestersäuren[1]) aus Petroläther.

Darstellung: Durch Reduktion des Citrals in schwach essigsaurer Lösung mittels Natriumamalgam[2]), sowie aus dem Linalool durch Kochen mit Essigsäureanhydrid[3]).

Eigenschaften: Siedep. 229—230°, Siedep.$_{25}$ = 129—130°, Siedep.$_{3}$ = 94°, d_{15} = 0,8820, n_D = 1,4770, optisch inaktiv. Über das kryoskopische Verhalten[4]) sowie über die Oberflächenspannung[5]) vgl. die Originalarbeiten.

Verhalten des Geraniols im Organismus: Nach der Verfütterung von Geraniol findet sich im Harn eine **zweibasische Säure** $C_{10}H_{14}O_4$ vom Schmelzp. 187°, optisch inaktiv, zweifach ungesättigt[6]). Bei gleicher Konzentration ruft Geraniol die gleichen Vergiftungserscheinungen hervor wie Nerol.

Derivate: Durch Reduktion des Geraniols nach der Methode von Sabatier und Senderens mittels Wasserstoff und Nickel bzw. Kupfer[7]) wurde der völlig gesättigte **Alkohol** $C_{10}H_{22}O$ erhalten. Teilweise ging die Reduktion weiter bis zum Kohlenwasserstoff **2,6-Dimethyloctan** $C_{10}H_{22}$, Siedep.$_{764}$ = 158—159°, $d_{15/4}$ = 0,7327, n_D = 1,4232.

Geranioltetrabromid $C_{10}H_{18}Br_4O$, Schmelzp. 70—71°, d = 1,424; entsteht in fester Form beim Bromieren des Geraniols in Chloroformlösung[8]).

Geranylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, d_{20} = 1,02, inaktiv; entsteht aus Geraniol durch Erwärmen mit konz. wässriger Salzsäure im Rohr auf 80—90°[9]). Wahrscheinlich ist das Chlorid kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch vieler Invertierungsprodukte.

Hydrochlorgeranylchlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, Siedep.$_{10}$ = 120—125°, d = 1,0569; beim Einleiten von HCl-Gas in Geraniol[10]). Wahrscheinlich liegt auch in dem Dichlorid ein Gemisch vieler Isomeren vor.

Geranylbromid $C_{10}H_{17}Br$, leicht zersetzliche Flüssigkeit aus dem Chlorid und Jodkalium[11]). Auf analoge Weise wurden als unbeständige Verbindungen erhalten das **Geranyljodid, -cyanid und -rhodanid.**

Geranial (Citral) $C_{10}H_{16}O = \frac{H_3C}{H_3C}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:CH\cdot CHO$, Siedep. 224 bis 228°; ist das Oxydationsprodukt des Geraniols mit Beckmannscher Chromsäuremischung beim vorsichtigen Arbeiten unter guter Kühlung[12]).

Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2 = \frac{H_3C}{H_3C}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:CH\cdot COOH$, Siedep.$_{13}$ 153°; entsteht bei der Oxydation des Geraniols mittels Beckmannscher Chromsäuremischung oder aus dem Geraniol mit ammoniakalischem Silberoxyd[12]).

Methylheptenon $C_8H_{14}O = \frac{H_3C}{H_3C}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Siedep. 170°; durch Oxydation des Geraniols mit Chromsäuremischung neben den anderen erwähnten Produkten erhalten[13]).

---

[1]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126**, 1725 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 633 [1898].
[2]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 828 [1901].
[3]) Bouchardat, Compt. rend. **116**, 1253 [1893]. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 192 [1894]; II, **53**, 225 [1896].
[4]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 539 [1898].
[5]) Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. III, **25**, 521 [1901].
[6]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1900]; Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 251; Chem. Centralblatt **1903**, II, 1081.
[7]) Enklaar, Chemisch Weekblad **4**, 322; Chem. Centralbl. **1907**, II, 56; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2083 [1908].
[8]) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 913 [1906].
[9]) Jacobsen, Annalen d. Chemie **157**, 236 [1871]; vgl. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 832 [1898].
[10]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 364 [1896]. — Barbier, Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 100 [1894]. — Barbier u. Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**. 594 [1896].
[11]) Jacobsen, Annalen d. Chemie **157**, 236 [1871].
[12]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2965 [1890]; **24**, 201 [1891].
[13]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2718 [1893].

Säure $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}} \cdot CH_2 \cdot COOH$, dicker Sirup, ist ebenfalls unter den Einwirkungsprodukten der Beckmannschen Chromsäuremischung auf Geraniol; ihre Entstehung wird durch starke Kühlung sehr begünstigt[1]).

Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ entstehen, wenn Geraniol mit Kaliumpermanganat anoxydiert wird und darauf die Oxydation mit Chromsäure weiter geführt wird[2]).

Geraniol-Natriumbisulfit-Doppelverbindung $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle SO_3Na}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{C}}(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ wird als weißes Salz erhalten beim Schütteln von Geraniol mit Natriumbisulfitlösung; das Salz ist in Wasser leichtlöslich.

Geraniën $C_{10}H_{16}$, $d_{20} = 0{,}842—0{,}843$, Pol. ± 0; es entsteht bei der Wasserabspaltung aus Geraniol[3]), die durch geschmolzenes Chlorzink oder durch Destillation des Alkohols über Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden kann; eine ähnliche Reaktion wird durch Erwärmen von Geraniol mit Kaliumbisulfat am Rückflußkühler auf 170° erreicht. Das dabei entstandene **„Anhydrogeraniol"** zeigte: $d_{20} = 0{,}8232$, $n_{D_{20}} = 1{,}4835$.

Cyclogeraniol $C_{10}H_{18}O$

```
                 CH2
      H3C\     /   \
          >C/       CH2
      H3C/          |
HOH2C—C\\         /CH2
          C
          |
          CH3
```

Siedep.$_{12}$ = 95—100°, $d_{20} = 0{,}935—0{,}995$, $n_D = 1{,}48$; wird erhalten bei der Invertierung der Geranylester mittels konz. Schwefelsäure und Verseifung der resultierenden Ester[4]) (über Ringschließungen zur Cymol- und Cyclogeraniolreihe vgl. Citral). Die Lage der doppelten Bindung liegt je nach den angewandten Versuchsbedingungen von C_1 nach C_6 (wie in angegebener Formel) oder von C_1 nach C_2.

Im Organismus ruft Cyclogeraniol erst bei vierfacher Dosis die gleichen Vergiftungserscheinungen hervor wie Geraniol; im Harn erscheint es als gepaarte Glykuronsäure[5]).

Cyclogeranylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{20}$ = 102—108°, $d_{18} = 0{,}967$; wie oben angegeben durch Invertierung des Geranylformiats erhalten[4]).

Cyclogeranylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{30}$ = 130—132°, d_{18} = ca. 0,96, n_D = 1,46—1,47.

Cyclogeranylvalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_4H_9$, Siedep.$_{20}$ = 145—155°.

Geranylmethyläther $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3$, Siedep. 208—212°, Siedep.$_{10}$ = 100—105°; entsteht aus Geraniolnatrium und Methyljodid[6]).

Geranylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{10-11}$ = 104—105°[7]).

Geranylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{764}$ = 242—245°, $d_{15} = 0{,}9174$, $n_{D_{15}} = 1{,}4628$[8]). — Das Acetat ist in der Natur in folgenden Pflanzen aufgefunden worden: in den Ölen einiger Eucalyptusarten[9]) (*Darwinia fascicularis* Rudge, *Eucalyptus Macarthuri*), im Lavendelöl[10]) (*Lavandula vera* D. C.), Palmarosaöl[11]) (*Andropogon Schoenanthus* L.), Sassafrasblätteröl[12])

---

[1]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2718 [1893].
[2]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2130 [1895].
[3]) Jacobsen, Annalen d. Chemie **157**, 239 [1871].
[4]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 138 141; Chem. Centralbl. **1903**, I, 266.
[5]) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 251 [1903].
[6]) Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 65; Chem. Centralbl. **1908**, II, 945.
[7]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 907 [1896]. — Bertram, D. R. P. 80 711.
[8]) Barbier, Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 100 [1894]. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 188 [1894]. — Bertram, D. R. P. 80 711.
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1900**, 17; **1901**, 23; **1907**, 36. — Smith, Journ. Chem. Soc. **26**, 851; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1089.
[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1903**, 40.
[11]) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 321 [1896].
[12]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 103 [1896].

(*Sassafras officinalis* Nees), Kuromojiöl[1]) (*Lindera sericea*), Pelargoniumöl[2]) (*Pelargonium* spec.), Petitgrainöl[3]) (*Citrus Bigaradia* Risso), im südamerikanischen Orangenöl[4]), Orangenblütenöl[5]), Citronenöl[6]) (*Citrus Limonum* Risso), im Öl von *Leptospermum Liversidgei*[7]).

Geranylbutyrat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_3H_7$, Siedep.$_{13}$ = 142—143°; aus Geraniol, Butyrylchlorid und Pyridin bei Wasserbadtemperatur[8]).

Geranylisobutyrat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_3H_7$, Siedep.$_{13}$ = 135—137°; aus Geraniol, Isobutyrylchlorid und Pyridin[8]).

Geranylisovalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_4H_9$, Siedep.$_7$ = 135—138° (Erdmann).

Geranylcapronat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_5H_{11}$ wurde in der Natur aufgefunden, und zwar im Palmarosaöl[9]) (*Andropogon Schoenanthus*) und im französischen Lavendelöl[10]) (*Lavandula vera* D. C.).

Geranylpalmitat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_{15}H_{31}$, Siedep.$_{12}$ = 260° (Erdmann).

Geranylbenzoat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_5$, Siedep.$_{12}$ = 194—195°, Siedep.$_{15}$ = 198—200°, aus Geraniol und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumannscher Reaktion[11]).

Geranylphenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONH(C_6H_5)$ wird als Öl erhalten aus Geraniol und Phenylisocyanat[12]).

Geranyldiphenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CON(C_6H_5)_2$, Schmelzp. 82,2°; entsteht beim Erhitzen von Geraniol, Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin während 5 Stunden am Rückflußkühler. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwerlöslich, bei 0° löslich in 100—110 Teilen Petroläther bzw. 1500—2000 Teilen Methylalkohol; es löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die durch salpetrige Säure in Blau übergeht[13]).

Geranyl-di-β-naphtylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CON(C_{10}H_7)_2$, Schmelzp. 105—107°[14]).

Geranylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONH_2$, Schmelzp. 124°; aus Geraniol und Chlorkohlensäureamid $COClNH_2$ oder Phosgen $COCl_2$[15]).

Geranylphtalestersäure $C_6H_4\langle{}^{COOC_{10}H_{17}}_{COOH}$, Schmelzp. 47°; leichtlöslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Äther; durch Erwärmen gleicher Gewichtsmengen von Geraniol und Phtalsäureanhydrid in Benzol[16]). — Das **Silbersalz** schmilzt bei 132—133°. Aus ihm wurde mittels Jodmethyl der

Geranylphtalestersäuremethylester $C_6H_4\langle{}^{COOC_{10}H_{17}}_{COOCH_3}$ dargestellt[8]), gleichzeitig der **Äthylester und Benzylester.**

Geranylcamphersäureester $C_8H_{14}\langle{}^{COOC_{10}H_{17}}_{COOH}$ spielt bei der Trennung des Geraniols vom Citronellol eine wichtige Rolle[16]).

Opiansäureester des Geraniols $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CHOC_{10}H_{17}}_{CO}\rangle O$, Schmelzp. 48,5°, leichtlöslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwerlöslich in Ligroin; er entsteht durch Erhitzen von Geraniol mit Opiansäure 20—30 Minuten lang auf 130—135° und Eintragen der erkalteten Schmelze in Soda[17]). Durch Verseifung ist aus ihm reines Geraniol zu gewinnen.

---

1) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **119**, 281 [1894].
2) v. Soden u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 265 [1901].
3) Umney u. Bennet, Pharm. Journ. **72**, 217 [1904].
4) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66** 501 [1902].
5) Umney u. Swinton, Pharm. Journ. London **61**, 196, 370 [1898].
6) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1907**, 68.
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1906**, 49.
8) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 356 [1898].
9) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 321 [1896].
10) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1903**, 43.
11) F. Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 65; Chem. Centralbl. **1908**, II, 945.
12) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 68.
13) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 830 [1898]. — Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 9 [1897].
14) Erdmann u. Huth, a. a. O.
15) v. Heyden, D. R. P. 58 129.
16) Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chemie II, **53**, 44 [1896]; **56**, 15 [1897]. — Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 901 [1896]. — Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 248 [1896].
17) Erdmann. Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 26 [1897].

Geraniolcalciumchlorid $C_{10}H_{18}O \cdot CaCl_2$ dient zur Reindarstellung des Geraniols, da sich die Verbindung leicht mit Wasser zersetzt; sie entsteht durch Verreiben gepulverter Chlorcalciums mit dem völlig getrockneten Öl und Stehenlassen des Gemisches bei einer Temperatur von —4° während 12—16 Stunden. Die abgeschiedene feste Masse kann durch Waschen mit wasserfreiem Benzol, Äther oder Petroläther gereinigt werden[1]). Chlormagnesium, salpetersaures Magnesium und salpetersaures Calcium geben analoge Additionsverbindungen[2]).

Methylheptenol $C_8H_{16}O = \frac{H_3C}{H_3C} \! > \! C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, Siedep. 175°, $d_{20} = 0{,}8545$, $n_D = 1{,}4506$; entsteht durch Erhitzen von Geraniol im Autoklaven mit konz. alkoholischem Kali während 8 Stunden auf 150°[3]).

Oxyd $C_8H_{16}O$

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad CH_2 \\
{H_3C \atop H_3C} \! > \! C \langle \quad CH_2 \\
\qquad O \qquad CH_2 \\
\qquad\quad CH \\
\qquad\quad | \\
\qquad\quad CH_3
\end{array}
$$

Siedep. 127—129°, $d_{22} = 0{,}8531$, $n_D = 1{,}4503$; entsteht durch Invertierung des Methylheptenols mit 50proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur[4]).

Nerol-Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 6-ol.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$$C_{10}H_{18}O\,.$$

$$
\begin{array}{l}
{H_3C \atop H_3C} \! > \! C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH_2OH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3
\end{array}
$$

Vorkommen: Im Neroliöl[5]) (*Citrus Bigaradia* Risso), Petitgrainöl[6]) (*Citrus Bigaradia* Risso), Linaloeöl[7]), Rosenöl[8]) (*Rosa* spec.), im Öl von *Helichrysum angustifolium*[9]).

Die Gewinnung des Nerols aus den angegebenen Ölen ist erst in letzter Zeit in einwandfreier Weise gelungen. Man scheidet nach voraufgegangener fraktionierter Destillation die Alkohole nach dem Phtalsäureanhydrid- oder irgend einem anderen Verfahren ab. Hierauf versetzt man das Alkoholgemisch mit Chlorcalcium, wodurch das Geraniol in eine feste Verbindung übergeht, während Nerol dieselbe nicht bildet. Um auch die letzten Anteile von Geraniol, um das es sich hauptsächlich handelt, zu entfernen, führt man die Alkohole in ihre Diphenylurethane über, von denen dasjenige des Geraniols in kaltem Petroläther oder Methylalkohol viel weniger löslich ist wie das aus dem Nerol entstandene[10]).

Darstellung: Nerol ist aus den anderen bekannten olefinischen Alkoholen der Terpenreihe, also aus Geraniol und Linalool, durch Invertierung mittels Essigsäureanhydrid, Ameisensäure, Eisessig-, Schwefelsäure usw. allerdings in nur wenig reinem Zustande zu erhalten. Als Nebenprodukte, die oft die Hauptmenge ausmachen, bilden sich Alkohole cyclischer Struktur[10]). Zu ca. 5% entsteht Nerol bei der Reduktion von Citral[10]).

Eigenschaften: $Siedep._{755} = 224$—225°, $Siedep._{25} = 125°$, $d_{15} = 0{,}8813$, Pol. +0. Farbloses Öl von angenehmem Rosengeruch.

---

[1]) Jacobsen, Annalen d. Chemie **157**, 237; Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1895**, 38; vgl. Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 506 [1897].
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1895**, 38.
[3]) Barbier, Compt. rend. **126**, 1423 [1898].
[4]) Barbier, a. a. O. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2990 [1898].
[5]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 481 [1902].
[6]) v. Soden u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 265 [1903].
[7]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 907, Anm.
[8]) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1094 [1904].
[9]) Heine & Co., Leipzig, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 209 382.
[10]) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 907 [1906].

Über die Konstitution des Nerols soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß es durch die Arbeit von v. Soden und Treff als sichergestellt gelten kann, daß das Nerol eine physikalisch isomere Form des Geraniols ist, entsprechend den beiden Formelbildern:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{HOH_2C\cdot CH}{\ddot{}}}{C}\cdot CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{HC\cdot CH_2OH}{\ddot{}}}{C}\cdot CH_3$$

I II

Verhalten des Nerols im Organismus: Nach Verfütterung von Nerol erscheint es im Harn als gepaarte Glykuronsäure zum Unterschied von Geraniol. Die von Nerol und Geraniol hervorgerufenen Vergiftungserscheinungen sind gleicher Natur[1]).

Derivate: Neryltetrabromid $C_{10}H_{18}OBr_4$, Schmelzp. 118—119°, in kaltem Petroläther schwerlöslich; entsteht aus Nerol, in kaltem Chloroform gelöst, und Brom[2]).

Citral a und **b**, und zwar das letztere in größerer Menge, entstehen bei der Oxydation des Nerols mit einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure[3]).

Die Invertierung des Nerols in **Terpinhydrat** mittels verdünnter Schwefelsäure geht außerordentlich leicht vor sich; es läßt sich daraus schließen, daß dem Nerol obige Formel I und dem Geraniol die Formel II zukommen[4]).

Nerylformiat $C_{10}H_{17}O\cdot COH$, Siedep.$_{25}$ = 119—121°, d_{19} = 0,928; beim Stehenlassen von Nerol mit 98 proz. Ameisensäure unter Kühlung während 24 Stunden[5]).

Nerylacetat $C_{10}H_{17}O\cdot COCH_3$, Siedep.$_3$ = 93—94°, Siedep.$_{25}$ = 134°, d_{15} = 0,916; durch Kochen von Nerol mit der $1^1/_2$ fachen Menge Essigsäureanhydrid[6]).

Nerolphtalestersäure bildet ein Öl und wurde deshalb in reinem Zustande nicht isoliert[2]).

Neryldiphenylurethan $C_{10}H_{17}O\cdot CON(C_6H_5)_2$, Schmelzp. 52—53°, löslich bei 0° in 13—14 Teilen Petroläther oder in 120 Teilen Methylalkohol[7]); aus Nerol und Diphenylharnstoff bei Gegenwart von Pyridin[7]).

Linalool = Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 7-ol-6.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

$$\begin{array}{ccc} H_3C\;\;CH_2 & & H_3C\;\;CH_3 \\ \diagdown\!\!\!\!\!\!\!/\!/ & & \diagdown\;/ \\ C & & C \\ | & & \| \\ CH_2 & & CH \\ H_2C\;\;\diagdown CH_2 & \text{und} & H_2C\;\;CH_2 \\ HC\diagdown\;/CH_2 & & HC\diagdown\;/CH_2 \\ COH & & COH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Vorkommen: Im Citronellöl[8]) (*Andropogon nardus* L.), Hopfenöl[9]) (*Humulus lupulus* L.), im kanadischen Schlangenwurzelöl[10]) (*Asarum canadense* L.), Ylang- Ylangöl[11]) (*Cananga*

1) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 251; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1081.

2) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 911 [1906].

3) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 911 [1906]. — Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1790 [1906].

4) Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1791 [1906].

5) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 501 [1902].

6) v. Soden u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 267 [1903]. — v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 910 [1906].

7) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 907 [1906].

8) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 12.

9) Chapman, Journ. Chem. Soc. **83**, 505 [1903]; Pharmac. Review **21**, 155.

10) Power, Journ. Chem. Soc. **81**, 59 [1902].

11) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 407, 576, 1045 [1894]; **13**, 140 [1895].

odorata Hooker und Thomson), Champacablütenöl[1]) (*Michelia* spec.), Muskatnußöl[2]) (*Myristica fragrans*), in Linaloeölen[3]) (*Ocotea* und *Bursera* spec.), Zimtöl und Zimtblätteröl[4]) (*Cinnamomum zeylanicum*), Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*[5]), im Öl des japanischen Zimtrindenbaumes[6]), (*Cinnamomum Loureirii*), Sassafrasöl[7]) (*Sassafras officinale* Nees), Lorbeerblätteröl[8]) (*Laurus nobilis* L.), Kuromojiöl[9]) (*Lindera sericea* Bl.). Rosenöl[10]) (*Rosa damascena* Mill.), Reuniongeraniumöl[11]) (*Pelargonium* spec.), Bergamottöl[12]) (*Citrus Bergamia* Risso), Petitgrainöl[13]) (*Citrus Bigaradia* Risso), Citronenöl[14]) (*Citrus Limonum* Risso), im italienischen Limettöl[15]) (*Citrus limetta* Risso), Mandarinenöl[16]) (*Citrus madurensis* Loureiro), Neroliöl[17]) (*Citrus Bigaradia* Risso), im süßen Orangenblütenöl[18]), im süßen Pomeranzenschalenöl[19]), im Öl der Wartarafrüchte[20]) (*Xanthoxylum* spec.). Corianderöl[21]) (*Coriandrum sativum*), Jasminblütenöl[22]) (*Jasminum grandiflorum* L.), Lavendelöl[23]) (*Lavandula vera* D. C.), Spiköl[24]) (*Lavandula spica* D. C.), Muskateller Salbeiöl[25]) (*Salvia Sclarea* L.), Thymianöl[26]) (*Thymus vulgaris* L.), Öl von *Origanum smyrnaeum* L.[27]) Basilicumöl[28]) (*Ocimum basilicum* L.), Krauseminzöl[29]) (*Mentha* spec.), in Ölen aus Pflanzen der Gattung *Gardenia*[30]).

Darstellung: Die olefinischen Terpenalkohole gehen durch Invertierung ineinander über, so daß je nach der Versuchsanordnung mehr oder weniger von dem einen oder anderen entsteht. So wurde Linalool dargestellt aus Geraniol[31]) durch Erhitzen im Autoklaven auf 200°. Das

---

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 18.

[2]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].

[3]) Morin, Compt. rend. **92**, 998 [1881]; **94**, 733 [1882]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 207 [1891]. — Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **121**, 168 [1895]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 56; **1905**, 45.

[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 42; **1902**, 86.

[5]) Goulding, Diss. London **1903**.

[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 11. — Keimazu, Apoth.-Ztg. **21**, 306 [1906]; Journ. Pharm. of Japan **1906**, 105.

[7]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 103.

[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1906**, 45.

[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1907**, 68.

[10]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 57.

[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1907**, 51.

[12]) Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 290 [1885]. — Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1182 [1892]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 602 [1892].

[13]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1180 [1892]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[14]) Umney u. Swinton, Pharmaz. Journ. **61**, 196, 370 [1898].

[15]) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].

[16]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1901**, 35.

[17]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2711; — Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 481 [1902]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 52.

[18]) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 278 [1902].

[19]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 26. — Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 523 [1900].

[20]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1900**, 50.

[21]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 206 [1891]. — Barbier, Bulletin de la Soc. chim. III, **9**, 914 [1893]; Bericht der Firma Heinrich Haensel. Oktober 1908.

[22]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 565, 765, 2619 [1899].

[23]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chme. Gesellschaft **25**, 1186 [1892]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 519 [1892].

[24]) Bouchardat, Compt. rend. **117**, 1094 [1893].

[25]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 38; Geschäftsbericht der Firma Roure-Bertrand fils, April 1908.

[26]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 57. — Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 1009 [1898].

[27]) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 182 [1895].

[28]) Dupont u. Guerlain, Compt. rend. **124**, 300 [1897]; Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 151 [1898).

[29]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 28.

[30]) Parone, Boll. Chim. Farm. **41**, 489; Chem. Centralbl. **1902**, II, 703.

[31]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 25.

geranylphtalestersaure Natrium ergibt bei der Behandlung mit Wasserdampf Linalool[1]). — Aus dem Geranylchlorid entsteht durch Verseifen mit KOH unter anderen Produkten Linalool[2]). Auch resultiert bei der Hydratation mittels Eisessig-Schwefelsäure wahrscheinlich zum Teil Linalool[3]).

Eigenschaften: Siedep. 197—200°, $d_{20} = 0,867$, $n_D = 1,462—1,468$, optisch aktiv (d-Linalool im Corianderöl, süßen Pomeranzenschalenöl, süßen Orangenblütenöl, kanadischen Schlangenwurzelöl, im Öl der Wartarafrüchte und in einigen Linaloeölen). Über Oberflächenspannung[4]) und Viscosität, sowie über das kryoskopische Verhalten[5]) vgl. die Originalarbeiten.

Derivate: Linaloolen $C_{10}H_{18}$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \diagdown \diagup\!\!\diagup CH_2 \\
C \\
| \\
CH_2 \\
H_2C \quad \diagdown CH_2 \\
HC \diagdown \diagup CH_2 \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Siedep. 165—168°, $d_{20} = 0,7882$, $n_D = 1,455$; es entsteht verhältnismäßig leicht durch Reduktion des Linalools, sowohl in saurer wie alkalischer Lösung mit nascierendem Wasserstoff; ferner wurde es durch Erhitzen von Linalool mit Zinkstaub im Einschlußrohr auf 220 bis 230° ca. 4 Stunden lang erhalten[6]). Erwärmt man das Linaloolen mit konz. Schwefelsäure 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, so wird es unter Wasseranlagerung und -abspaltung invertiert zum

Cyclolinaloolen $C_{10}H_{18}$

$$
\begin{array}{c}
CH_2 \\
{H_3C \atop H_3C} \!\!> C \diagup \diagdown CH_2 \\
H_3C—C \quad CH_2 \\
C \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Siedep. 165—167°, $d_{17} = 0,8112$, $n_D = 1,4602$.

Tetrahydrolinalool (2, 6-Dimethyl-octanol-6) $C_{10}H_{22}O$, Siedep.$_{14}$ = 88—88,5°, $d_{15\,4} = 0,836$, $n_D = 1,4388$, und der dazugehörige Kohlenwasserstoff, das

2, 6-Dimethyloctan $C_{10}H_{22}$, Siedep.$_{764}$ = 158—159°, $d_{15\,4} = 0,7327$, $n_D = 1,4232$, entstehen aus dem Linalool bei der Reduktion nach der Methode von Sabatier und Senderens mittels H und Ni bzw. Cu bei höherer Temperatur[7]).

Bromprodukte des Linalools konnten nicht in einheitlichem Zustande isoliert werden, da bei der Einwirkung von Br sofort Bromwasserstoffentwicklung auftritt[8]).

Chloride des Linalools entstehen beim Einleiten von Salzsäure in eine Auflösung des Linalools in einem Lösungsmittel. Doch sind auch hierbei durch Invertierungen usw. so viele isomere Formen möglich, daß ein einheitliches Chlorprodukt nicht erhalten werden konnte. Die zum Teil beschriebenen Produkte $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl$ sind stets Gemische mehrerer Chloride[9]).

---

[1]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 252 [1899].
[2]) Semmler, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 832 [1898].
[3]) Barbier, Compt. rend. **132**, 1048 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. III, **25**, 687 [1901].
[4]) Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. III, **25**, 521 [1901].
[5]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 541 [1898].
[6]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2520 [1894]; **31**, 835 [1898].
[7]) Enklaar, Chem. Weekblad **4**, 322; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2083; Chem. Centralbl. **1907**, II, 56.
[8]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 207 [1891]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 597. — Barbier, Bulletin de la Soc. chim. III, **9**, 914 [1893].
[9]) Barbier, Compt. rend. **114**, 674 [1892].

Durch **Wasserabspaltung** aus dem Linalool, die am besten mit Ameisensäure herbeigeführt werden kann, entstehen Terpene hauptsächlich cyclischer Struktur (Dipenten, Terpinen[1]).

Invertierungsversuche mit Linalool wurden mehrfach unternommen und führten zum größten Teil zu cyclischen Alkoholen. So entstehen aus Linalool mittels verdünnter Schwefelsäure Terpineol und Terpinhydrat[2]), mittels Essigsäureanhydrids[3]) oder konz. Essigsäure[4]) Geraniol, Terpineol und dessen Invertierungsprodukte, mittels Ameisensäure bei niederer Temperatur[4]) Geraniol und Terpineol neben wenig Terpen. — Über Invertierung von d- in l-Linalool und umgekehrt mittels Essigsäureanhydrid oder durch Hydratisierung nach dem Bertramschen Verfahren, vgl. die Originalarbeit[5]).

Bei der Oxydation des Linalools mit Wasserstoffsuperoxyd[6]) und mit Bichromat und Schwefelsäure[7]) ergaben sich Produkte cyclischer Konstitution; im ersteren Falle entstanden Terpineol und Terpinhydrat, im letzteren der Aldehyd Citral. Es ist daher in beiden Fällen der eigentlichen Oxydation eine Invertierung voraufgegangen.

Werden die doppelten Bindungen des Linalools mit Kaliumpermanganat anoxydiert und das erhaltene Glycerin mit Chromsäuregemisch weiter oxydiert[8]), so entstehen als Endprodukte

Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, Spaltungsprodukte, die über die Konstitution des Linalools Aufschluß ergaben.

Linalylmethyläther $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3$, Siedep. 189—192°; aus Linalool, Na und Jodmethyl[9]).

Linalyläthyläther $C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5$, Siedep. 210°; aus Linalool, Na und Jodäthyl[9]).

Linalylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{10-11}$ = 100—103°; aus Linalool, Ameisensäure und etwas Schwefelsäure unter Kühlung[10]).

Linalylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{10-11}$ = 108—111°; aus Linalool, Essigsäure und etwas Schwefelsäure[10]) oder Natriumlinaloolat und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid[11]). Das nach letzterem Verfahren dargestellte Acetat hatte: Siedep.$_{10}$ = 96,5—97°, Siedep.$_{25}$ = 115—116°, Siedep. 220°, d_{15} = 0,913.

In der Natur wurde das Linalylacetat in folgenden Ölen aufgefunden: im kanadischen Schlangenwurzöl[12]) (*Asarum canadense*), Ylang-Ylangöl und Canangaöl[13]) (*Cananga* spec.), Sassafrasblätteröl[14]) (*Sassafras officinale*), Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*[15]), Bergamottöl[16]) (*Citrus Bergamia* Risso), Petitgrainöl[17]) (*Citrus Bigaradia* Risso), Citronenöl[18]) (*Citrus Limonum* Risso), Orangenblütenöl[19]), südamerikanischen Orangenöl[20]), italie-

---

[1]) Morin, Compt. rend. **94**— 733 [1882]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 601 [1892].

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2137 [1895].

[3]) Barbier, Compt. rend. **114**, 674 [1892]. — Bouchardat, Compt. rend. **116**, 1253 [1893]. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 185 [1894].

[4]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **58**, 109 [1898].

[5]) Barbier, Bulletin de la Soc. chim. III, **9**, 914 [1893]; vgl. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 835 [1898].

[6]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 600 [1892].

[7]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1180. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie **II**, **45**, 590 [1892].

[8]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2126 [1895].

[9]) Barbier, Bulletin de la Soc. chim. III, **9**, 805 [1893].

[10]) Bertram, D. R. P. 80 711.

[11]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 839 [1898]; vgl. ouben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1746 [1906].

[12]) Power, Diss. Straßburg **1880**.

[13]) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **11**, 407, 576, 1045 [1894]; **13**, 140 [1895].

[14]) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 103.

[15]) Goulding, Diss. London **1903**.

[16]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1184 [1892]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 590 [1892].

[17]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1187 [1892].

[18]) Umney u. Swinton, Pharmac. Journ. **61**, 196, 370 [1898].

[19]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 54. Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2711 [1893].

[20]) Umney u. Bennet, Pharmac. Journ. **72**, 217 [1904].

nischen Limettöl[1]) (*Citrus limetta* Risso), Jasminblütenöl[2]) (*Jasminum grandiflorum* L.), Lavendelöl[3]) (*Lavandula vera* D. C.), Muskateller Salbeiöl[4]) (*Salvia sclarea* L.), im Öl von *Mentha citrata* Ehrh.[5]), in verschiedenen Gardeniaölen[6]).

Linalylpropionat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_2H_5$, Siedep.$_{10-11}$ = 115° (Bertram); Siedep.$_{12}$ = 108 bis 111°, Siedep.$_{16}$ = 115—119° (Houben).

Linalylphtalestersäure $C_6H_4\langle{}^{COOC_{10}H_{17}}_{COOH}$, Öl; aus Linalool und Phtalsäureanhydrid.

Linalylopiansäurepseudoester wurde nur als Öl erhalten[7]).

Linalylphenylurethan $C_{10}H_{17} \cdot OCONH(C_6H_5)$, Schmelzp. 65°; durch Zusammenbringen der Reagenzien Linalool und Phenylisocyanat[8]).

Natriumlinaloolat $C_{10}H_{17}ONa$; durch Auflösen von Na in Linalool erhalten. Als Nebenprodukt entsteht durch den bei der Reaktion frei werdenden Wasserstoff Linaloolen[9]).

Apopinol.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetsung; 77,91% C, 11,69% H.

$$C_{10}H_{18}O .$$

Vorkommen: Im Oleum apopinense[10]) (*Laurus* spec.).

Eigenschaften: Siedep. 197—199°, d_{18} = 0,8942, Pol. +6°4′. Durch Oxydation des Alkohols mittels Bichromat und Schwefelsäure wird er in Citral übergeführt. — Der **Methyläther des Apopinols** $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3$ zeigt: Siedep. 188—190°; der **Äthyläther** $C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5$, Siedep. 195—196°. — Ein festes Phenylurethan konnte nicht aus ihm erhalten werden, ein Verhalten, das ihn vom Linalool unterscheidet.

Alkohol im Wasserfenchelöl.

Vorkommen usw.: Im Wasserfenchelöl[11]) (*Phellandrium aquaticum* L.) ist in der Fraktion, die einen Siedepunkt von ca. 230° zeigt, ein nach Rosen riechender Alkohol enthalten, dessen **Phenylurethan** den Schmelzp. 87—90° hat. Eventuell liegt in ihm ein Terpenalkohol der Methanreihe vor.

Alkohol im Patschuliöl.

Vorkommen usw.: Aus dem Patschuliöl[12]) (*Pogostemon patchouli* Pell.) wurde mit Phtalsäureanhydrid ein Alkohol abgeschieden, der intensiven Rosengeruch zeigte. Auch in ihm liegt wahrscheinlich ein aliphatischer Terpenalkohol vor.

---

[1]) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].

[2]) Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 773, 2619 [1899].

[3]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1184 [1892]; vgl. Charabot, Compt. rend. **130**, 257 [1900].

[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1889**, 44; Oktober **1894**, 38; Geschäftsbericht von Roure-Bertrand fils. April **1906**, 40.

[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 98.

[6]) Parone, Boll. Chim. Farm. **41**, 489; Chem. Centralbl. **1902**, II, 703.

[7]) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 360 [1898].

[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 65.

[9]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 835 [1898].

[10]) Keimazu, Journ. of the Pharmac. Soc. of Japan **253**, März 1903; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 9.

[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 91.

[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 73.

Menthol = p-Menthanol-3.

Mol.-Gewicht 156.
Zusammensetzung: 76,92% C, 12,82% H.

$C_{10}H_{20}O$.

$$\begin{array}{c} H_3C\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CHOH \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Vorkommen: Menthol findet sich in den Pfefferminzölen (*Mentha* spec.), die je nach dem Orte des Anbaues ihrer Pflanze als deutsches, italienisches, amerikanisches, japanisches, französisches, russisches und englisches Pfefferminzöl unterschieden werden. Von ihnen dürfte das japanische mit ca. 65—85% freiem Menthol das an diesem Alkohol reichste Öl sein. Da das Menthol optisch aktiv ist, findet es sich auch in der Natur in beiden optisch aktiven Formen[1]), doch überwiegt hier bei weitem die linksdrehende.

Darstellung: Durch Reduktion aus dem Menthon[2]) oder aus dem Pulegon und Menthenon[3]) entsteht hauptsächlich l-Menthol vom Schmelzp. 43°. — Aus den Menthonaminen, durch Reduktion der Menthonoxime erhalten, durch Behandlung mit salpetriger Säure entstand unter anderem ein d-Menthol[4]). — Beim Hindurchleiten von Pulegon und Wasserstoff durch eine mit Nickel beschickte Röhre[5]) bei einer Temperatur von 150—160° entstehen l-Menthol vom Schmelzp. 43°, **α-Pulegomenthol,** Schmelzp. 84—85°, $[\alpha]_D = +30°$, **β-Pulegomenthol,** Siedep. 212—212,5°, $\alpha_D = +2°36'$. — Durch Reduktion des Diosphenols mittels Na und Alkohol entsteht ein inaktives öliges Menthol[6]) vom $Siedep._{763} = 215—216°$, $Siedep._{12} = 98—100°$, $d_{20\,20} = 0,9052$, $n_D = 1,46446$. — Bei der Reduktion von Thymol entsteht ein bei —5° schmelzendes Menthol[7]), aus dem sich durch Veresterung und wieder vorgenommene Verseifung **Thymomenthol** vom Schmelzp. 28° erhalten läßt. — Durch synthetischen Aufbau aus Verbindungen mit geringerem Kohlenstoffgehalt wurde Menthol erhalten[8]); so aus β-Methylcyclohexanon, das sich mit Natriumamid in eine Na-Verbindung überführen läßt, und Isopropyljodid.

Eine Übersicht über die Darstellung und die Eigenschaften der bisher bekannten fünf stereoisomeren Menthole gibt J. Kondakow[9]) an.

Eigenschaften: Schmelzp. 43°, $Siedep._{760} = 213°$, $d_{20/4} = 0,890$, $d_{44.6/4} = 0,8814$, $d_{100} = 0,8389$, $n_{C_{43}} = 1,4479$; es bildet wasserhelle Säulen von brennendem Geschmack (in der Natur fast ausschließlich aufgefundene Modifikation).

Über Molekularbrechungsvermögen[10]), Verbrennungswärme[11]), Schmelzwärme[12]), Geschwindigkeit der Esterbildung[13]), krystallinische Bestimmung der verschiedenen Modifika-

[1]) Vgl. Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 927; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1764.
[2]) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 912 [1889].
[3]) Beckmann u. Pleißner, Annalen d. Chemie **262**, 1 [1891]; Journ. f. prakt. Chemie II, **55**, 19, 30 [1897].
[4]) Beckmann, Pharmazeut. Ztg. **48**, 780 [1903]; Chem.-Ztg. **27**, 953 [1903].
[5]) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 1298 [1905]; Chem.-Ztg. **30**, 158 [1906].
[6]) Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chemie II, **63**, 56 [1901].
[7]) Brunel, Compt. rend. **137**, 1268 [1903]; **140**, 252 [1905].
[8]) Haller u. Martine, Compt. rend. **138**, 1139 [1904]; vgl. Kötz u. Hesse, Annalen d. Chemie **342**, 306 [1905]; **357**, 209 [1907].
[9]) J. Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie II, **72**, 185 [1905].
[10]) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie II, **31**, 348 [1885]; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **13**, 278 [1881]; **15**, 366 [1883].
[11]) Louguinine, Annales de Chim. et de Phys. **23**, 387.
[12]) Brunner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2106 [1894].
[13]) Panoff, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1128.

tionen[1]), Krystallisationsgeschwindigkeit[2]), kryoskopisches Verhalten[3]), magnetische Rotation[4]) und Änderung des Schmelzpunktes durch Druck[5]) siehe die Originalarbeiten.

Verhalten des Menthols im Organismus: Das Menthol wird im tierischen Organismus[6]) in die **Mentholglykuronsäure** $C_{16}H_{28}O_7$ übergeführt, die sich als verhältnismäßig beständig erwies; sie ist leichtlöslich in Äther, schwerlöslich in Wasser, aus dem sie umkrystallisiert wurde. Mit $1^1/_2$ Teilen Krystallwasser schmilzt sie bei 87—88°.

Derivate: Menthan $C_{10}H_{20}$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 169—170,5°, $d_{15\,15} = 0,796$; es entsteht bei der Reduktion des Menthols entwede mittels Jodwasserstoffsäure[7]) oder durch Reduktion der Menthylhalogenide mit Na und Alkohol[8]), Zink und Salzsäure[9]). Bei dem von Sabatier und Senderens ausgeführten Reduktionsversuch des Menthols mit Wasserstoff und Nickel bei höherer Temperatur wurde ebenfalls glatte Reduktion des Menthols zum Menthan herbeigeführt[10]).

Durch Nitrieren von Menthan[11]) wurde neben leichter flüchtigen Produkten ein fester Dinitrokörper erhalten, der durch Umkrystallisieren aus Petroläther in 3 Fraktionen zerlegt wurde, von denen der höchstschmelzende vom Schmelzp. 107,5—108,5° wahrscheinlich das

tertiäre Dinitromenthan $C_{10}H_{18}(NO_2)_2$

```
H3C   CH3
   \ /
    C · NO2
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /CH2
    C · NO2
    |
    CH3
```

darstellt. Durch Reduktion mittels Zink in Eisessiglösung entsteht aus ihm das entsprechende

Menthendiamin $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, Siedep. 231—233°, $d_{0\,0} = 0,9263$, $d_{17,5\,0} = 0,9108$, $n_{D_{17,5}} = 1,47955$.

Menthylchloride $C_{10}H_{19}Cl$ sind entweder aus Menthol durch Einwirkung von konz. Salzsäure[12]) oder von Phosphorpentachlorid[13]) erhalten worden. Alle die unter den verschiedensten Bedingungen erhaltenen Chloride sind nicht einheitlicher Natur. Durch Abspaltung der Salzsäure und Anlagerung in anderem Sinne werden besonders bei höherer Temperatur Isomerisationen herbeigerufen, die eine Umwandlung des primären sekundären

[1]) Schaum, Annalen d. Chemie **308**, 39 [1899].
[2]) Bogojawlensky, Zeitschr. d. physikal. Chemie **27**, 587 [1898].
[3]) Biltz, Zeitschr. d. physikal. Chemie **27**, 539 [1898].
[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 309 [1902].
[5]) Hulett, Zeitschr. d. physikal. Chemie **28**, 667 [1899].
[6]) Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 389 [1901/02].
[7]) Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 688 [1892].
[8]) Jünger u. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 314 [1896].
[9]) Konowalow, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1516.
[10]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 202.
[11]) Konowalow, Journ. Russ. physik.-chem. Gesellschaft **38**, 449; Chem. Centralbl. **1906**, II, 344.
[12]) Kondakow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1618 [1895]; Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 257 [1899]. — Slawinsky, Bull. de la Soc. chim. III, **17**, 722 [1897].
[13]) Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 686 [1892]. — Kondakow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1618 [1895]. — Kursanow, Chem. Centralbl. **1901** II, 346.

Chlorids in ein tertiäres usw. bewirken können. Als Durchschnittswerte für die Menthylchloride wurden gefunden: Siedep. ca. 210°, $d_{20} = 0{,}943$. — Ähnliche Menthylchloride entstehen auch durch Anlagerung von HCl an Menthen[1]).

Menthylbromide $C_{10}H_{19}Br$ sind ebenso wie die Chloride durchaus nicht einheitlicher Natur. Man kann sie durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure[2]) oder Phosphorpentabromid[3]) auf Menthol gewinnen, ferner durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Menthen[4]). Für Menthylbromid wurde im Durchschnitt gefunden: $Siedep._{10}$ = ca. 100°, $d_{15} = 1{,}16$.

Menthyljodide $C_{10}H_{19}J$ wurden durch Erhitzen von Menthol mit Jodwasserstoffsäure[5]) oder durch Verreiben von Menthol mit Jodphosphor und Jod[6]) dargestellt. Auch sie sind nicht einheitlicher Natur, sondern stellen ein Gemisch mehrerer Jodide dar, unter denen allerdings das sekundäre vorzuherrschen scheint. Überhaupt dürfte die Umlagerung der sekundären in die tertiären Halogenide keine so allgemein eintretende Reaktion sein, wie von einigen Seiten angenommen wird.

Δ^3-Menthen $C_{10}H_{18}$

$H_3C \quad CH_3$
CH
C
$H_2C \quad CH$
$H_2C \quad CH_2$
CH
CH_3

Siedep. 167°, $d_{20.4} = 0{,}8064$—$0{,}812$, $n_D = 1{,}448$, optisch aktiv (die physikalischen Daten werden stets verschieden angegeben je nach der Darstellungsart). Das Menthen läßt sich gewinnen aus Menthol durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid[7]), mit konz. Schwefelsäure[8]), mit Kaliumbisulfat[9]), mit wasserfreiem Kupfervitriol[10]), mit 33 proz. Schwefelsäure[11]) (90% Ausbeute) mit organischen Säuren, wie z. B. Camphersäure[12]). Auch aus den Menthylhalogeniden wurde Menthen durch Salzsäure- usw. Abspaltung dargestellt, die durch Destillation des Menthylhalogenids über Anilin[13]) oder Chinolin[14]) bewirkt werden kann. — Durch Destillation des menthylxanthogensauren Methylesters ließ sich ein hochpolarisierendes Menthen gewinnen[15]); ferner wurde es noch dargestellt aus salzsaurem Menthylamin durch Destillation[16]) und durch Invertierung des synthetisch aus 1, 4-Methylcyclohexanon mit Bromisobuttersäureester und Zink dargestellten $\Delta^{4(8)}$-Menthens[17]). Aus 1, 4-Methylcyclohexanon und Isopropyljodid baute Perkin[18]) Δ^3-p-Menthen auf.

1) Kondakow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1618 [1895]. — Atkinson u. Yoshida, Journ. Chem. Soc. **41**, 54 [1882]. — Arth, Annales de Chim. et de Phys. VI, **7**, 476 (1886).

2) Kondakow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1620 [1895].

3) Kondakow, a. a. O. — Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **67**, 193 [1903].

4) Kondakow, a. a. O.

5) Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 688 [1892]. — Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 257 [1899].

6) Oppenheim, Annalen d. Chemie **130**, 176 [1864].

7) Walter, Annalen d. Chemie **28**, 312 [1838]; **32**, 288 [1839].

8) Beckmann, Annalen d. Chemie **250**, 358 [1888].

9) Sieker u. Kremers, Chem. Centralbl. **1892**, II, 479.

10) Urban u. Kremers, Amer. Chem. Journ. **16**, 397 [1894]. — Helbing, Amer. Chem. Journ. **18**, 762 [1896].

11) Konowalow, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1101.

12) Zelikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1374 [1904].

13) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1636 [1894].

14) Slawinsky, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1058.

15) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3332 [1899]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347.

16) Kishner, Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **27**, 473 [1895]. — Wallach, Chem. Centralbl. **1898**, I, 570.

17) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2504 [1906].

18) Perkin jr., Transactions Journ. Chem. Soc. **89**, 837 [1906]; Proc. Chem. Soc. **21**, 255.

In der Natur wurde Menthen sicher nachgewiesen[1]) im Thymianöl (*Thymus vulgaris* L.), sein Vorkommen als möglich hingestellt im Pfefferminzöl.

Über die Molekularverbrennungswärme des Menthens siehe die Originalarbeit[2]).

Menthendibromid $C_{10}H_{18}Br_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CBr
  /   \
H2C    CHBr
H2C    CH2
  \   /
   CH
   |
   CH3
```

Siedep.$_{50}$ = 167—172°, $d_{0\,0}$ = 1,4453; entsteht beim Hinzufügen von Brom zu einer Lösung des Menthens[3]).

p-Menthanol-4 $C_{10}H_{19}OH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   COH
  /   \
H2C    CH2
H2C    CH2
  \   /
   CH
   |
   CH3
```

Siedep. 206—207°, d_{20} = 0,900, $n_{D_{20}}$ = 1,46188; wurde durch Einwirkung von Trichloressigsäure auf Menthen als Ester gewonnen[4]).

Menthenglykol $C_{10}H_{18}(OH)_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   COH
  /   \
H2C    CHOH
H2C    CH2
  \   /
   CH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 76,5—77°, Siedep.$_{13}$ = 129,5—131,5°, zum Teil flüssig infolge stereoisomerer Formen[5]); es wird durch Oxydation des Menthens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung gewonnen[6]).

Ketoalkohol $C_{10}H_{18}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   COH
  /   \
H2C    CO
H2C    CH2
  \   /
   CH
   |
   CH3
```

Siedep.$_{13.5}$ = 104,5—105,5°, $d_{0\,0}$ = 0,9881; entsteht neben dem Glykol bei der Oxydation des Menthens[6]); das **Oxim** $C_{10}H_{18}O : NOH$ schmilzt bei 132—133°, Siedep.$_{13}$ = 158—165°; das aus dem Ketoalkohol gewonnene **Urethan** $C_{12}H_{23}O_3N$ schmilzt bei 157°.

---

[1]) Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 1009 [1898].

[2]) Stohmann, Physikal. Chemie **10**, 412 [1892].

[3]) Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 695 [1892]; Chem. Centralbl. **1890**, I, 429; vgl. Beckett u. Wright, Jahresbericht **1876**, 397, 504.

[4]) Masson u. Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 965 [1896]. — Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **67**, 193 [1903].

[5]) Tollotschko, Chem. Centralbl. **1895**, I, 543.

[6]) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1639 [1894].

Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    CO
 H2C/  COOH
 H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 288—290°, Siedep.$_{19}$ = 182—185°; wurde unter den Oxydationsprodukten des Menthens mit Kaliumpermanganat isoliert[1]).

Menthenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{18} \cdot NOCl)_2$

```
 H3C   CH3                 H3C   CH3
    \ /                       \ /
    CH                        CH
    |                         |
    CCl                       CCl
 H2C/ \CH — N — O — HC/ \CH2
 H2C\  /CH2           H2C\  /CH2
    CH      NO            CH
    |                     |
    CH3                   CH3
```

zeigt einen Schmelzpunkt, der je nach dem angewandten Menthen völlig verschieden ist. So wurden gefunden: Schmelzp. 113° von Kremers[2]), Schmelzp. 132,5° von Berkenheim[3]), Schmelzp. 146° von v. Baeyer[4]), Schmelzp. 127° von Tschugaeff[5]), Schmelzp. 117—118° von Zelikow[6]). Nach den Angaben v. Baeyers kommt dem am höchsten schmelzenden Nitrosochlorid die bimolekulare Struktur zu, während das niedrig schmelzende ein monomolekulares Isoxim ist.

Nitrosomenthen (Menthenonoxim) $C_{10}H_{16}$: NOH

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    C
  HC// \C : NOH
 H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 67° bzw. 62—62,5°, entsteht durch Spaltung des Menthenbisnitrosochlorids mit alkoholischem Kali[7]).

Menthenon $C_{10}H_{16}O$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CH
    |
    C
  HC// \CO
 H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

[1]) Wagner, a. a. O.

[2]) Kremers, Chem. Centralbl. **1892**, II, 479; Amer. Chem. Journ. **16**, 395; Chem. Centralbl. **1897**, I, 104.

[3]) Berkenheim, Chem. Centralbl. **1893**, I, 982.

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2561 [1893].

[5]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3335 [1899].

[6]) Zelikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1374 [1904].

[7]) Urban u. Kremers, Chem. Centralbl. **1894**, II, 239; Amer. Chem. Journ. **16**, 395 [1894]. — Tschugaeff, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347.

Siedep.$_{12}$ = 95—97°, Siedep. 213°, d_{20} = 0,919, n_D = 1,4733; aus Nitrosomenthen mit konz. Salzsäure[1]). Das **Phenylhydrazon** des Menthenons $C_{10}H_{16}$:$NNHC_6H_5$ hat Schmelzp. 73,5—74°. — **Menthenonsemicarbazon** $C_{10}H_{16}$:N·$NHCONH_2$ schmilzt bei 142°. — **Menthenondibromid** $C_{10}H_{16}OBr_2$ schmilzt bei 36°.

Dibenzylidenmenthenon $C_{10}H_{12}O(C_6H_5CH:)_2$

```
      H3C   CH3
         \ /
         CH
          |
          C
      HC//  \CO
H5C6HC:C      C:CHC6H5
         \  /
         CH
          |
         CH3
```

Schmelzp. 129—130°; aus Menthenon und Benzaldehyd[2]). Wird Menthenon mittels Na und Alkohol reduziert, so geht es glatt in Menthol über.

Menthon $C_{10}H_{18}O$

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
       |
      CH
  H2C/  \CO
  H2C    CH2
      \ /
      CH
       |
      CH3
```

Siedep. 206—207° d_{20} = 0,896, n_D = 1,450; entsteht bei der Oxydation des Menthols mit Chromsäure[3]). Daneben entsteht die

Ketomenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
       |
      CO
  H2C/   COOH
     |
  H2C    CH2
      \ /
      CH
       |
      CH3
```

Siedep. 280°, Siedep.$_{15}$ = 173—175°. — Das **Semicarbazon der Säure** $C_{10}H_{18}O_2$: $NNHCONH_2$ hat den Schmelzp. 152°. — Das **Oxim der Säure** $C_{10}H_{18}O_2$: NOH schmilzt bei 103°.

Ketomenthylsäuremethylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OCH_3$, aus dem Natriumsalz und Jodmethyl darstellbar, zeigt: Siedep.$_{17}$ = 136—137°.

Ketomenthylsäureäthylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_5$ hat Siedep.$_{15}$ = 145°.

Die Ketomenthylsäure wurde in besserer Ausbeute wie aus dem Menthol mit Chromsäure bei der Oxydation des Menthols mittels Kaliumpermanganat[4]) erhalten; als weitere Oxydationsprodukte entstanden bei dieser Reaktion Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und β-Methyladipinsäure.

---

[1]) Tschugaeff, a. a. O. — Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2505 [1906]; Annalen d. Chemie **362**, 275 [1908].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 272 [1899]; Chem. Centralbl. **1903**, **II**, 1373.

[3]) Moriya, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, Ref. 1110. — Atkinson u. Yoshida, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, Ref. 944. — Beckmann, Annalen d. Chemie **250**, 325 [1888]. — Beckmann u. Mehrländer, Annalen d. Chemie **289**, 368 [1896].

[4]) Arth, Annales de Chim. et de Phys. VI, **7**, 433, 440 [1886]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 210 [1884]; **19**, Ref. 436 [1886].

Alkoholsäure $C_{10}H_{20}O_3$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CHOH \\ H_2C \quad COOH \\ H_2C \diagdown \quad CH_2 \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

entsteht bei der Reduktion der Ketomenthylsäure[1]); sie spaltet leicht Wasser ab und geht in ihr **Lacton** $C_{10}H_{18}O_2$, Siedep.$_{25}$ = 155—165°, über.

Diketon $C_{10}H_{16}O_2$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CO \\ HC \quad CO \\ H_2C \diagdown \diagup CH_2 \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Siedep.$_{25}$ = 115—116°, aus Ketomenthylsäureester durch Abspaltung von Alkohol[1]). — Das **Dioxim des Diketons** $C_{10}H_{16}:(NOH)_2$ schmilzt bei 144°. Von den Äthern und Estern des Menthols seien folgende erwähnt:

Menthyläthyläther $C_{10}H_{19}OC_2H_5$, Siedep. 211,5—212,5°, n_D = 1,44347, $d_{20,4}$ = 0,8531, gewinnen Brühl[2]) aus Mentholnatrium und Äthyljodid, Lander[3]) aus l-Menthol, Jodäthyl und Silberoxyd unter Erwärmen.

Menthylpropyläther $C_{10}H_{19}OC_3H_7$, Siedep.$_{19}$ = 112—114°, α_D = —43° 40′; durch Einwirkung des p-Toluolsulfosäurepropylesters auf Mentholnatrium[4]).

Menthylallyläther $C_{10}H_{19}OC_3H_5$, Siedep.$_{13}$ = 103—104°, $d_{19,4}$ = 0,8763, α_D = —98° 30′; Haller und March aus Mentholnatrium und Allyljodid.

Menthylbenzyläther $C_{10}H_{19}OCH_2C_6H_5$ wird von Tschugaeff[5]) erhalten.

Menthylformiat $C_{10}H_{19}O \cdot COH$, Schmelzp. 9°, Siedep. 219°, d_{15} = 0,9396, $[\alpha]_D$ = —80°17′, stellen Schimmel u. Co.[6]) und Bertram[7]) aus Menthol, Ameisensäure und etwas anorganischer Säure dar; Tschugaeff[8]) kocht zu seiner Darstellung Menthol mit überschüssiger Ameisensäure.

Menthylacetat $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_3$, Siedep. 222—224°, Siedep.$_{15}$ = 108°, $d_{20,4}$ = 0,9185, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —79,42°, gewinnen Tschugaeff[8]) und Oppenheim[9]) aus Menthol mit Essigsäure, deren Anhydrid oder Acetylchlorid, Berkenheim[10]) aus Chlormenthyl und Natriumacetat.

Chloressigsäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot OCH_2Cl$, Schmelzp. 38°, stellen Einhorn und Jahns[11]) dar durch Erwärmen von Menthol, Chloressigsäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 6 Stunden oder beim Kochen einer Lösung von Menthol in Chloroform mit Chloracetylchlorid während 3 Stunden.

Menthylpropionat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_2H_5$, Siedep.$_{15}$ = 118°, $d_{20,4}$ = 0,9184, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —75,51°, wird nach Tschugaeff (a. a. O.) dargestellt.

---

1) Arth, Annales de Chim. et de Phys. VI, **7**, 433, 440 [1886]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 210 [1884]; **19**, Ref. 436 [1886].
2) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3375, 3701 [1891].
3) Lander, Journ. Chem. Soc. **77**, 731 [1900].
4) Haller u. March, Compt. rend. **138**, 1667 [1904].
5) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2473 [1902].
6) Chem. Centralbl. **1893**, I, 985.
7) Bertram, D. R. P. 80 711.
8) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 364 [1898].
9) Oppenheim, Annalen d. Chemie **120**, 351 [1861].
10) Berkenheim, Chem. Centralbl. **1893**, I, 982.
11) Einhorn u. Jahns, Archiv d. Pharmazie **240**, 646 [1902].

Menthyl-n-butyrat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_3H_7$, Siedep. 230—240°, Siedep.$_{15}$ = 129°, $d_{20\,4}$ = 0,9114, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —69,52°, erhalten Oppenheim[1]) und Tschugaeff.

Menthyl-n-valerianat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_4H_9$, Siedep.$_{15}$ = 141°, $d_{20\,4}$ = 0,9074, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —65° 55′ (Tschugaeff); findet therapeutische Verwendung als Mittel gegen Seekrankheit.

Menthyl-n-capronat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_5H_{11}$, Siedep.$_{15}$ = 153°, $d_{20\,4}$ = 0,9033, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —62,07° (Tschugaeff).

Menthyl-n-heptylat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_{13}$, Siedep.$_{15}$ = 165°, $d_{20\,4}$ = 0,9006, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —58,85° (Tschugaeff).

Menthyl-n-caprylat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_7H_{15}$, Siedep.$_{15}$ = 175°, $d_{20\,4}$ = 0,8977, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —55,25°.

Menthylstearat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_{17}H_{35}$, Schmelzp. 39° (Beckmann)[2]).

Menthylbenzoat $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_5$, Schmelzp. 54,5°, $[\alpha]_D$ = —90,72° (in 20 proz. alkoholischer Lösung), nach Beckmann[3]) durch 2—3 stündiges Erhitzen von Menthol mit Benzoesäureanhydrid auf 160—170°.

Phenylessigsäureester des Menthols $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_2C_6H_5$, Siedep.$_{39}$ = 216°, Siedep.$_{15}$ = 197°, $d_{20/4}$ = 0,9874, $[\alpha]_D$ = — 69,57° (Tschugaeff)[4]).

Toluylsäureester des Menthols $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4(CH_3)$, o-Verbindung zeigt: Siedep.$_{15}$ = 191°, $d_{20\,4}$ = 0,9972, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —84,82°; m-Verbindung: Siedep.$_{15}$ = 197°, $d_{20/4}$ = 0,9931, $[\alpha]_{D_{20}}$ = —87,94°; p-Verbindung: Siedep.$_{15}$ = 200°, $[\alpha]_D$ = —92,15° (Tschugaeff).

Hydrozimtsäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_8H_9$, Siedep.$_{15}$ = 203°, $d_{20\,4}$ = 0,9854, $[\alpha]_D$ = —56,21° (Tschugaeff).

Zimtsäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_8H_7$ erhalten Cohen und Whiteley[9]) als hellgelbes Öl.

Brenztraubensäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot COCOCH_3$, Siedep.$_{22}$ = 136—140°, $d_{11.5\,4}$ = 0,9917 (Cohen und Whiteley)[5]).

Acetessigsäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_3H_5O$, Schmelzp. 30—32°, Siedep.$_{11}$ = 145°, d_{15} = 0,986, $[\alpha]_D$ = bis —68° (Lapworth und Hann und Cohn)[6]).

Menthyloxalat $C_{10}H_{19}O \cdot COCO \cdot OC_{10}H_{19}$, Schmelzp. 67—68° (Tschugaeff)[7]).

Bernsteinsäuredimenthylester $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_2CH_2CO \cdot OC_{10}H_{19}$, Schmelzp. 62°, $[\alpha]_D$ = —81,52° (Arth)[8]).

Saurer Bernsteinsäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_2CH_2COOH$; Schmelzp. 62°, $[\alpha]_D$ = —59,63° (in Benzollösung [Arth]).

Phtalsäuredimenthylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4CO \cdot OC_{10}H_{19}$; Schmelzp. 133°, $[\alpha]_D$ = —94,72° (in Benzollösung [Arth]).

Saurer Phtalsäurementhylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4COOH$; Schmelzp. 110°, $[\alpha]_D$ = —105,55° (Arth).

Camphersäuredimenthylester $C_{10}H_{19}O \cdot COC_8H_{14}CO \cdot OC_{10}H_{19}$; Schmelzp. 86° [9]).

Menthylurethan $C_{10}H_{19}O \cdot CONH_2$, Schmelzp. 165°, entsteht nach Arth[10]) bei der Einwirkung von Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol, nach v. Heyden Nflg.[11]) aus Menthol, Phosgen und Ammoniak.

Phenylmenthylurethan $C_{10}H_{19}O \cdot CONH(C_6H_5)$, Schmelzp. 111°; nach Leuckart[12]) aus Menthol und Carbanil.

Diphenylmenthylurethan $C_{10}H_{19}O \cdot CON(C_6H_5)_2$ gewinnt Tschugaeff[13]).

Menthylxanthogensäure $C_{10}H_{19}O \cdot CSSH$ gewinnt Tschugaeff[14]) durch 20 stündiges Kochen einer Lösung von 16 g Na und 100 g Menthol in 60—70 g Toluol; darauf wird mit

---

[1]) Oppenheim, Annalen d. Chemie **120**, 351 [1861].
[2]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chemie II, **55**, 17 [1897].
[3]) Beckmann, a. a. O.; Annalen d. Chemie **262**, 31 [1891].
[4]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1778 [1898].
[5]) Cohen u. Whiteley, Journ. Chem. Soc. **79**, 1308 [1901].
[6]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1499 [1902]; Monatshefte f. Chemie **21**, 200 [1900].
[7]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2474 [1902].
[8]) Arth, Annales de Chim. et de Phys. VI, **7**, 483 [1886].
[9]) Liotard, Pharmaz. Ztg. **48**, 487 [1903].
[10]) Arth, Annales de Chim. et de Phys. VI, **7**, 464 [1886].
[11]) v. Heyden Nflg., D. R. P. 58 129.
[12]) Leuckart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 115 [1887].
[13]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2475 [1902].
[14]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3333 [1899]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347.

250 ccm absol. Äther verdünnt und etwas mehr als die theoretische Menge CS_2 eingetragen usw. — Aus dem Natriumsalz gewinnt Tschugaeff mittels Jodmethyl den

Menthylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{19}O \cdot CSSCH_3$, Schmelzp. 39°, $[\alpha]_D = -79{,}47°$; bei der trocknen Destillation zerfällt dieser Ester unter Abspaltung von stark optisch aktivem Menthen (vgl. dieses). — Der **Äthylester** schmilzt bei 9°, $d_{21,4} = 1{,}0192$, $n_{D_{20}} = 1{,}52761$, $[\alpha]_D = -60{,}10°$. — **Menthylxanthogenamid** $C_{10}H_{19}O \cdot CSNH_2$, Schmelzp. 144 bis 145°, monoklin; zerfällt bei 200° in NH_3, COS und Menthen.

Tetramenthylsilicat $(C_{10}H_{19}O)_4Si$, Schmelzp. 82°, Siedep.$_{155}$ = 350°, wird nach Hertkorn[1]) aus Menthol und $SiCl_4$ gewonnen.

Salicylsäurementhylester Siedep.$_{15}$ = 190°, Siedep.$_{10}$ = 175°, soll in der Therapie Anwendung finden[2]).

Mentholglucuronsäure $C_{16}H_{28}O_7 + 1^1/_2H_2O$, Schmelzp. 87—88°; entsteht beim Verfüttern von Menthol im Organismus[3]).

Dihydrocarveol = p-Menthen-8 (9)-ol-2.

Mol.-Gewicht = 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
H3C   CH2
   \\ //
     C
     |
     CH
H2C/   \CH2
H2C\   /CHOH
     CH
     |
     CH3
```

Vorkommen: In geringer Menge im Kümmelöl[4]) (*Carum carvi* L.).

Darstellung: Durch Reduktion von Carvon mittels Na und Alkohol[5]). — Aus Dihydrocarvon und Na[6]). — Aus Dihydrocarvylamin mit Natriumnitrit[7]).

Eigenschaften: Siedep. 224—225°, $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}48168$, optisch aktiv. Über das kryoskopische Verhalten siehe die Originalarbeit[8]).

Derivate: **p-Menthandiol-2,8** $C_{10}H_{20}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /CHOH
    CH
    |
    CH3
```

1) Hertkorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1695 [1885].

2) Bertrand Ribus u. Rudolf Scheuble, Wien, D. R. P. Kl. 12o, Nr. 171 453; Chem. Centralbl. **1906**, II, 385.

3) Bonani, Chem. Centralbl. **1902**, I, 255. — Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 385; Chem. Centralbl. **1902**, I, 674.

4) Berichte der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 50.

5) Leuckart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 114 [1887]; — Lampe, Diss. Göttingen 1889. — Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3984 [1891]; Annalen d. Chemie **275**, 110 [1893].

6) Nikitin, Chem.-Ztg. **28**, 676 [1904].

7) Goldschmidt u. Kisser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 486 [1887]. — Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 119, 128 [1893].

8) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 540 [1898].

Schmelzp. 112—113° bzw. 103—104° (stereoisomer); aus Dihydrocarveol entsteht mit Bromwasserstoff-Eisessig ein Additionsprodukt, das ohne weitere Reinigung mit Silberacetat in Eisessiglösung behandelt wurde[1]). Ferner entsteht es durch Hydratisierung des Dihydrocarveols mittels verdünnter Schwefelsäure[2]) oder bei der Reduktion von Carvonhydrat mit Na und Alkohol[3]).

p-Menthanol-8-on-2 $C_{10}H_{18}O_2$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
COH \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\
H_2C \diagdown \quad \diagup CO \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

entsteht bei der Oxydation des p-Menthandiols-2, 8 mittels Chromsäure[4]). — Das **Semicarbazon dieses Ketoalkohols** $C_{10}H_{18}O: NNHCONH_2$ hat den Schmelzp. 139° (150,5—151° nach Knoevenagel und Samel).

Dihydropinol $C_{10}H_{18}O$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \quad CH_2 \\
H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\
C \\
| \\
CH_3
\end{array}
\quad O
$$

Siedep.$_9$ = 58,25—58,75°, d_{20} = 0,9192, $[\alpha]_{D_{20}}$ = +34,97°; entsteht beim Kochen von p-Menthandiol-2,8 mit 25 proz. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung[2]). Bei der gleichen Reaktion wurde aus Dihydrocarveol Terpinen erhalten[5]).

Isolimonen $C_{10}H_{16}$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_2 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \quad CH \\
H_2C \quad \diagup CH \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Siedep. 172,5—173,5°, $d_{20\,4}$ = 0,837, $n_{D_{20}}$ = 1,47043, $[\alpha]_D$ = —140,58° bzw. $[\alpha]_D$ = +139,93°; bei der trocknen Destillation des d- und l-Dihydrocarvylxanthogensäuremethylesters werden zwei Kohlenwasserstoffe erhalten, von denen der eine Limonen ist, der andere als Isolimonen angesprochen wird[6]). Er gibt mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure Limonendihydrobromid. Ein krystallisiertes Tetrabromid oder Nitrosochlorid wurde nicht erhalten. Beim Destillieren über metallischem Kalium tritt Isomerisation ein.

---

[1]) v. Baeyer u. Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1589 [1895].
[2]) Rupe u. Schlochoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1719 [1905].
[3]) Knoevenagel u. Samel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 677 [1906].
[4]) v. Baeyer u. Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1589 [1895].
[5]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3984 [1891]; Annalen d. Chemie **275**, 113 [1893].
[6]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 735 [1900]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 93. — Tschugaeff u. Pokrowski, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **39**, 1324; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1180.

Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH2
   \ /
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C   CO
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{700}$ = 221—222°, Siedep.$_{18}$ = 104°, d_{19} = 0,928, n_D = 1,47174 (vgl. dieses), resultiert bei der Oxydation des Dihydrocarveols mittels Chromsäure.

p-Menthantriol-2, 8, 9 $C_{10}H_{20}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C   CHOH
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

entsteht durch gemäßigte Oxydation des Dihydrocarveols mittels Kaliumpermanganatlösung[1]); konnte nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. — Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt Wasserabspaltung ein zum

Dihydrocarvoxyd $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH
   \ /
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2   O
H2C   CH
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{20}$ = 95°, d = 0,9647, n_D = 1,4844, das als Oxyd über Na destilliert werden kann. — Beim Hinzufügen von Brom zu einer Lösung des Dihydrocarvoxyds entsteht das **Dihydrocarvoxyddibromid** vom Schmelzp. 55°.

Ketoalkohol $C_9H_{16}O_2$

```
H3C
   \
    CO
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C   CHOH
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 58—59°, Siedep.$_{13}$ = 144—145°, d_{20} = 1,0351; ist das weitere Oxydationsprodukt des Dihydrocarveols mittels Kaliumpermanganat. — Das **Semicarbazon des Ketoalkohols** $C_9H_{16}O: NNHCONH_2$ schmilzt bei 206—207°. — Aus dem Ketoalkohol wurde mit wasserabspaltenden Mitteln ein **Keton** $C_9H_{14}O$, Siedep.$_4$ = 68,5—70°, Siedep. 205—206°, erhalten (vgl. Terpineol, Schmelzp. 32—33°).

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 151 [1893]; **279**, 386 [1894].

Säure $C_8H_{14}O_3$

```
       COOH
        |
        CH
   H2C/  \CH2
   H2C\  /CHOH
        CH
        |
        CH3
```

Schmelzp. 153°; durch Oxydation des Ketoalkohols $C_9H_{16}O_2$ mit alkalischer Bromlösung[1]). Aus dieser Säure entsteht durch Oxydation mit Bromwasser eine Oxy-p-toluylsäure[2]).

Dihydrocarvoxydhydroxylamin $C_{10}H_{16}O \cdot NH_2OH$

```
   H3C    CHNHOH
      \  /
       CH
       |
       CH
   H2C/  \CH2 ____O
   H2C\  /CH
       CH
       |
       CH3
```

Schmelzp. 111—112°; ist das Anlagerungsprodukt von Hydroxylamin an Dihydrocarvoxyd[1]). — Das **salzsaure Salz der Base** schmilzt bei 93°. — Die **Benzoylverbindung der Base** $C_{10}H_8O_2\ N(COC_6H_5)$ schmilzt bei 144°.

Säure $C_{10}H_{18}O_3$

```
   H3C    COOH
      \  /
       CH
       |
       CH
   H2C/  \CH2
   H2C\  /CHOH
       CH
       |
       CH3
```

entsteht beim Kochen der Base mit alkoholischem Kali; ihr **Phenylurethan** hat den Schmelzp. 227°. — Aus der Alkoholsäure entstand durch Oxydation mit Chromsäure die entsprechende **Ketosäure** $C_{10}H_{16}O_3$, deren **Semicarbazon** den Schmelzp. 178—179° hatte.

Dihydrocarvylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep. 231—232°, $d_{18} = 0{,}947$; aus Dihydrocarveol und Essigsäureanhydrid[3]).

Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{17}O \cdot CSSCH_3$ bildet ein dickflüssiges Öl[4]), das bei der trocknen Destillation oben erwähnte Kohlenwasserstoffe, Limonen und Isolimonen, liefert.

Dihydrocarvylxanthogenamid $C_{10}H_{17}O \cdot CSNH_2$ besteht als **α-Amid** vom Schmelzp. 62,5—63,5°, $[\alpha]_D = +135{,}10$ bis $136{,}40°$, und als flüssiges, nicht völlig gereinigtes β-Amid[5]).

Phenylurethan des Dihydrocarveols $C_{10}H_{17}O \cdot CONH(C_6H_5)$, Schmelzp. 87° (optisch aktiv), Schmelzp. 93° (optisch inaktiv); aus Dihydrocarveol und Phenylisocyanat[6]).

---

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 764 [1903].
2) Tiemann u. Semmler, Ber. **28**, 2142 [1895].
3) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 822 [1893]. — Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2562 [1899].
4) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 735 [1900].
5) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2479 [1902].
6) Leuckart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 114 [1887]. — Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 112 [1893].

Terpineol, Schmelzp. 35°, = p-Menthen-1-ol-8.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  //CH
     C
     |
    CH3
```

Vorkommen: Im Kienholz von *Pinus palustris*[1]) (l-Mod.), Ceylon Cardamomenöl[2]) (*Elettaria major* Sm. bzw. *E. Cardamomum* var. β-Flück.) (d-), Malabar Cardamomenöl[3]) (*Elettaria Cardamomum* White und Matton) (d-), im kanadischen Schlangenwurzöl[4]) (*Asarum canadense*) (l-), Muskatnußöl[5]) (*Myristica fragrans*), Boldoblätteröl[6]) (*Peumus boldus* L.) (i-), Campheröl[7]) (*Laurus camphora* L.) (l-), Campherblätteröl[8]) (l-), Kuromojiöl[9]) (*Lindera sericea* Bl.), Rindenöl von *Ocotea usambarensis* Engl.[10]) (l-), im süßen Pomeranzenschalenöl[11]) (d-), Mandarinenöl[12]) (*Citrus madurensis* Loureiro) (d-), Citronenöl[13]) (*Citrus Limonum* Risso) (l-), Petitgrainöl[14]) (*Citrus Bigaradia* Risso) (d-), Orangenblütenöl[15]) (d-), Limettöl[16]) (l-), in Linaloeölen[17]) (d- und l-), Cajeputöl[18]) (*Melaleuca leucadendron* L.) (i-), Niaouliöl[19]) (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.), im Öl von *Melaleuca uncinata*[20]), Liebstocköl[21]) (*Levisticum officinale* Koch) (d-), Majoranöl[22]) (*Origanum majorana* L.) (d-), Gardeniaöl[23]) (*Gardenia* spec.), Kessoöl[24]) (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) (d-), im Krautöl von *Erigeron canadensis* L.[25]) (d-), im Öl von *Artemisia cina*[26]) (l-).

Darstellung: Durch Wasserabspaltung mittels verdünnter Phosphorsäure oder Schwefelsäure aus Terpinhydrat[27]). — Aus Pinen durch Hydratisierung mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure[28]), mit krystallisierter Arsensäure oder salpetriger Säure[29]) und mittels Benzol-

---

[1]) J. E. Teeple, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 412; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1544.
[2]) Weber, Annalen d. Chemie **238**, 98 [1887].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 8. — Parry, Pharmaz. Journal IV, **9**, 105 [1899].
[4]) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 59 [1902].
[5]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].
[6]) Tardy, Journ. Pharm. Chim. VI, **19**, 132 [1904].
[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 39.
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 84.
[9]) Kwasnik, Archiv d. Pharmazie **230**, 265 [1892].
[10]) Schmidt u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 653 [1906].
[11]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 530 [1900].
[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1901**, 35.
[13]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 35.
[14]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 68.
[15]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 497 [1902].
[16]) Burgeß u. Page, Journ. Chem. Soc. **85**, 414 [1814].
[17]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 42; **1905**, 46.
[18]) Voiry, Compt. rend. **106**, 1538 [1888]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 7.
[19]) Voiry, Thése de l'École de Pharm. de Paris **1888**.
[20]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 44.
[21]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1877**, 27; Oktober **1897**, 9.
[22]) Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 995 [1899].
[23]) Parone, Boll. Chim. Farm. **41**, 489; Chem. Centralbl. **1902**, II, 703.
[24]) Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 492 [1890].
[25]) Hunkel, Pharmaz. Rundschau N. Y. **5**, 201 [1887].
[26]) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **22**, 876 [1907].
[27]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 247, 264, ff. — Bouchardat u. Voiry, Bulletin de la Soc. chim. II, **47**, 870 [1887]; Compt. rend. **104**, 996 [1887].
[28]) Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1406, 1956, 2354 [1887].
[29]) Genvresse, Compt. rend. **132**, 637 [1901]; **134**, 360 [1902].

monosulfosäure in Eisessiglösung[1]). — Aus Limonenhydrochlorid durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge[2]). — Aus Homonopinol vom Schmelzp. 59° durch Hydratisierung entsteht ein stark optisch aktives Terpineol ($[\alpha]_D = -106°$), das bei 37—38° schmolz[3]). — Eine Totalsynthese des Terpineols führte Perkin aus[4]).

Eigenschaften: Siedep. 35° (bzw. 37—38°), Siedep. 217—219°, $d_{20} = 0,938$, $n_D = 1,4820$, optisch aktiv. — Über die Geschwindigkeit der Esterbildung[5]), das kryoskopische Verhalten[6]), die Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption[7]) siehe die Originalarbeiten.

Derivate: **Δ^1-p-Menthen** $C_{10}H_{18}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
   |  |
H2C\ //CH
    C
    |
   CH3
```

Siedep. 171—172°, d = 0,829, $n_D = 1,4601$; entsteht beim Erhitzen des Terpineols im Einschmelzrohr mit Zinkstaub[8]) auf ca. 200°. — Den völlig gesättigten Kohlenwasserstoff **p-Menthan** $C_{10}H_{20}$ erhält man bei der Reduktion des Terpineols mit Nickel im Wasserstoffstrome bei höherer Temperatur[9]).

Terpineoldibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
   CH
H2C/ \CH2
   |  |
H2C\ /CHBr
   CBr
    |
   CH3
```

Öl; aus Terpineol, gelöst in Eisessig und Brom[10]). Aus ihm wurden mittels Silberoxyd oder Natriumalkoholat Pinolhydrat und Pinol erhalten[11]).

1, 2, 8-Tribrom-p-Menthan $C_{10}H_{17}Br_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CBr
    |
   CH
H2C/ \CH2
   |  |
H2C\ /CHBr
   CBr
    |
   CH3
```

wurde durch Auflösen von Terpineolbromid in Eisessig-Bromwasserstoffsäure erhalten[12]); aus dem Tribromid entsteht bei weiterer Behandlung mit Brom das **Dipententetrabromid**

---

1) Barbier u. Grignard, Compt. rend. **145**, 1425 [1907]; Bulletin de la Soc. chim. IV, **5**, 572 [1909].

2) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2189 [1895].

3) Wallach, Nachrichten d. Königl. Ges. d. Wiss. Göttingen, 8. Februar 1908.

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **85**, 654 [1904]; **93**, 1416, 1871 [1908].

5) Panoff, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1128.

6) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 542 [1898].

7) Drude, Physikal. Chemie **23**, 310 [1897]; **30**, 957 [1900].

8) Semmler, Die ätherischen Öle, **3**, 174 [1906].

9) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 1298 [1905].

10) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 113 [1893].

11) Wallach, Annalen d. Chemie **281**, 148 [1894].

12) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 440 [1894].

vom Schmelzp. 124°. Ferner ist aus dem Tribromid mit Natriumalkoholat der **Carveolmethyläther** $C_{10}H_{15}OCH_3$ dargestellt worden[1]).

Mit Halogenwasserstoffsäuren reagiert Terpineol unter Bildung von Limonenderivaten[2]); Wasser anlagernde Reagenzien, wie verdünnte Säuren usw., führen zu Terpinhydrat und dessen Abwandlungsprodukten[3]).

1, 2, 8-Trioxy-p-menthan $C_{10}H_{20}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
   CH
H2C/ \CH2
  |   |
H2C\ /CHOH
   COH
    |
   CH3
```

Schmelzp. 121—122°, Siedep.$_{11}$ = 170—180°; durch Oxydation des Terpineols mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung[4]) oder auch mit Caroschem Reagens[5]).

1, 2, 8-Trioxy-p-menthan-triacetylester $C_{10}H_{17}(OC_2H_3O)_3$, Siedep.$_{20}$ = 193—195°; durch Acetylierung des Trioxy-p-menthans[6]). — Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet der Triacetylester des Glycerins Essigsäure ab und geht in den

$\Delta^{8(9)}$-p-Menthan-1, 2-dioldiacetylester $C_{10}H_{16} \cdot (OC_2H_3O)_2$ über.

Carvenon $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \\CH
  |   |
H2C\ /CO
   CH
    |
   CH3
```

Siedep. 231—233°, d_{20} = 0,929, n_D = 1,48197; wurde durch Kochen des Glycerins mit verdünnter Schwefelsäure erhalten[7]); gleichzeitig entsteht bei dieser Reaktion **Cymol** $C_{10}H_{14}$.

Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    |
   CH
H2C/ \CH2 ——— O
  |   |  /
H2C\  CO
   CO
    |
   CH3
```

Schmelzp. 62—63° (optisch inaktiv), Schmelzp. 48—49° (optisch aktiv), Siedep. ca. 300°; entsteht bei der Oxydation des Trioxy-p-menthans mittels Chromsäure[8]). — Das **Oxim des Ketolactons** $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$ hat den Schmelzp. 80—81°[9]). — Das **Semicarbazon des Ketolactons** $C_{10}H_{16}O_2 : NNHCONH_2$ schmilzt bei 200°[10]).

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **281**, 141 [1894].
2) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 264 [1885].
3) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1781 [1895].
4) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 151 [1893].
5) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3633 [1899].
6) Ginzberg, Chem. Centralbl. **1897**, II. 417.
7) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 110 [1893].
8) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 153 [1893]. — v. Baeyer u. Baumgärtel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3217 [1898]. — Godlewski, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241.
9) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1778 [1895].
10) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1775 [1895]; Annalen d. Chemie **291**, 342 [1896].

Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$

```
  H3C   CH3
     \ /
      C
      |
      CH
  H2C/  \CH2   O
     |   |
  HOOC   CO
```

Schmelzp. 57° (wasserhaltig), Schmelzp. 90° (wasserfrei); wurde aus dem Ketolacton mit alkalischer Permanganatlösung erhalten[1]), entsteht ferner direkt durch Oxydation des Terpineols mit Salpetersäure[2]) gleichzeitig mit **Terebinsäure** $C_7H_{10}O_4$, Schmelzp. 172—173°. In optisch aktivem Zustande schmilzt die Terpenylsäure bei 79—81°[3]).

Terpineolbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{18}O \cdot NOCl)_2$

```
  H3C   CH3                   H3C   CH3
     \ /                         \ /
     COH                         COH
      |                           |
      CH                          CH
  H2C/  \CH2                  H2C/  \CH2
     |    |                      |    |
  H2C\   /CH—N—O—HC\   /CH2
       CCl    |                    CCl
        |     |                     |
       CH3    NO                   CH3
```

Schmelzp. 103°; entsteht aus Terpineol, das man in Eisessig gelöst hat, Äthylnitrit und Hinzugabe von Salzsäure in berechneter Menge unter guter Kühlung[4]).

Terpineolnitrolpiperidid $C_{15}H_{28}O_2N_2$

```
  H3C   CH3
     \ /
     COH
      |
      CH
  H2C/  \CH2
  H2C\  /C : NOH
      C · C5H10N
      |
      CH3
```

Schmelzp. 159—160°; durch Kochen von Terpineolbisnitrosochlorid in alkoholischer Lösung mit Piperidin[5]).

Terpineolnitrolanilin $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_5NH : NOH$ zeigt den Schmelzp. 155—156°[5]).

Oxydihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}O_2N$

```
  H3C   CH3
     \ /
     COH
      |
      CH
  H2C/  \CH2
   HC\  /C : NOH
      C
      |
      CH3
```

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **291**, 342 [1896].

[2]) Tiemann u. Mahla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2616 [1896].

[3]) Godlewski, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241.

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 120 [1893]. — Stephan u. Helle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2149 [1902].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 121 [1893]. — Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **58**, 114 [1898].

Schmelzp. 133—134°; beim Kochen des Bisnitrosochlorids mit Natriummethylat[1]). — Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das **diacetylierte Oxydihydrocarvoxim** $C_{10}H_{15}O \cdot (COCH_3) : NO(COCH_3)$, Schmelzp. 107°. — Durch Erwärmen des Oxydihydrocarvoxims mit verdünnter Schwefelsäure wird Carvon gewonnen; konz. Schwefelsäure gibt Amidothymol.

Terpineolnitrosat wurde von Wallach a. a. O. als krystallinischer Körper beobachtet.

Terpineolmethyläther $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CH_3$, Siedep. 212°, aus Terpineolat und Jodmethyl[2]).

Terpineoläthyläther $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$ entsteht bei der Hydratisierung des Pinens mit Äthylalkohol und Schwefelsäure als Nebenprodukt.

Terpinylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{40}$ = 135—138°, d_0 = 0,9986, $[\alpha]_D$ = —69,25°; aus Pinen und Ameisensäure[3]) oder aus Linalool und Ameisensäure[4]).

Terpinylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{40}$ = 140°, d_0 = 0,9828, $[\alpha]_D$ = +52° 30′; aus d-Limonen und Eisessig[5]) bzw. inaktiv aus Dipenten und Eisessig[6]). — Entsteht ferner aus Pinen durch Erhitzen mit Eisessig auf 100° während 24 Stunden[7]) oder durch Einwirkung von Eisessig und Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang[8]). — Aus Geraniol mittels Essigsäure und wenig Schwefelsäure[9]). — Über die Geschwindigkeit der Esterbildung usw. vgl. die Berichte der Firma Schimmel & Co.[10]). — In der Natur wurde Terpinylacetat in folgenden Ölen aufgefunden: im sibirischen Fichtennadelöl[11]) (*Abies sibirica*), im deutschen Kiefernnadelöl[12]) (*Pinus silvestris*), Zypressenöl[13]) (*Cupressus sempervirens*), Malabar Cardamomenöl[14]) (*Elettaria cardamomum* White und Matton), Cajeputöl[15]) (*Melaleuca viridiflora*).

Terpinylbutyrat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_3H_7$, Siedep.$_{40}$ = ca. 140°; ist ein Bestandteil des Eucalyptusöls[16]) (*Eucalyptus globulus*).

Terpinylisovalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_4H_9$; wurde aufgefunden als Bestandteil des Eucalyptusöls[16]) (*Eucalyptus globulus*), Niaouliöls[17]) (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.), Zypressenöls[18]) (*Cupressus sempervirens* L.).

Terpinylcaprylat $C_{10}H_{17}O \cdot CO(CH_2)_6CH_3$; ist ein Bestandteil des süßen Pomeranzenschalenöls[19]).

Terpineolphenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONH(C_6H_5)$, Schmelzp. 112—113°; entsteht aus Terpineol und Phenylisocyanat[20]).

Natrium-Kaliumterpineolat $C_{10}H_{17}ONa(K)$ bildet sich beim Kochen von Terpineol in Toluollösung mit einem Überschuß der Legierung von K, Na[21]).

Über die durch Anlagerung von Quecksilbersalzen auf Terpineol entstehenden **Quecksilberverbindungen des Terpineols** siehe die Originalarbeiten[22]).

---

[1]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1774 [1895]; Annalen d. Chemie **291**, 347 [1896].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2560 [1893].

[3]) Lafont, Bulletin de la Soc. chim. II, **49**, 325 [1888].

[4]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 244 [1899].

[5]) Lafont, Annales de Chim. et de Phys. VI, **15**, 153 [1888].

[6]) Bouchardat u. Lafont, Annales de Chim. et de Phys. VI, **9**, 913 [1886]; Compt. rend. **102**, 1556 [1886].

[7]) Bouchardat u. Lafont, Annales de Chim. et de Phys. VI, **16**, 244 [1889].

[8]) Ertschikowski, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **28**, 132 [1896].

[9]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 247 [1899].

[10]) Bericht vom Oktober **1897**, 69.

[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1896**, 77.

[12]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 300 [1893].

[13]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 34.

[14]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 8.

[15]) Voiry, Compt. rend. **106**, 1538 [1888].

[16]) Voiry, Bulletin de la Soc. chim. II, **50**, 107 [1888].

[17]) Bertrand, Compt. rend. **116**, 1070 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. III, **9**, 432 [1893].

[18]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 34.

[19]) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 523 [1900].

[20]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 268 [1885]; **275**, 104 [1893].

[21]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2560 [1893].

[22]) Sand u. Singer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3170 [1902]. — Sand, Annalen d. Chemie **329**, 141 [1903].

Terpineol, Schmelzp. 32—33°, = p-Menthen-8(9)-ol-1.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

$H_3C \quad CH_2$
C
CH
$H_2C \quad CH_2$
$H_2C \quad CH_2$
COH
CH_3

Dieses Terpineol ist in der Natur bisher nicht mit Sicherheit aufgefunden worden, doch soll seine Abhandlung an dieser Stelle der besseren Übersicht wegen erfolgen.

Darstellung: Bei der Wasserabspaltung aus dem Terpinhydrat entsteht neben dem Terpineol vom Schmelzp. 35° das vorliegende Terpineol vom Schmelzp. 32—33°; es siedet etwas niedriger wie das erste und läßt sich aus der Fraktion, die zuerst aufgefangen wird, durch Ausfrieren in Krystallen gewinnen[1]). — In einer Totalsynthese wurde es aus dem Oxy-isopropyl-p-methohexamethylen aufgebaut[2]).

Eigenschaften: Schmelzp. 32—33°, Siedep.$_{752}$ = 209—210°, Siedep.$_{10}$ = 90°, d_{15} = 0,923, d_{20} = 0,919, $n_{D_{20}}$ = 1,47470, sublimiert leicht.

Derivate: 1, 8, 9-Tribrom-p-menthan $C_{10}H_{17}Br_3$

$H_3C \quad CH_2Br$
CBr
CH
$H_2C \quad CH_2$
$H_2C \quad CH_2$
CBr
CH_3

Schmelzp. 67°; durch Hinzufügen von überschüssiger Bromwasserstoffsäure zu einer Auflösung des Terpineols in Eisessig[3]).

9-Monobrom-p-menthadiën $C_{10}H_{15}Br$

$H_3C \quad CHBr$
C
CH
$H_2C \quad CH_2$
$H_2C \quad CH$
C
CH_3

Siedep.$_{10}$ = 105—110°; beim Kochen von 1, 8, 9-Tribrom-p-Menthan mit Natriummethylat[3]). — Dieses Menthadiën lagert in Eisessig 4 Atome Brom an unter Bildung des 1, 2, 8, 9, 9-**Pentabrom-p-menthans** $C_{10}H_{15}Br_5$, Schmelzp. 137°.

---

1) Stephan u. Helle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2147 [1902].
2) Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **85**, 654 [1904].
3) Wallach u. Rahn, Annalen d. Chemie **324**, 79 [1902].

p-Menthanol-1, 8, 9 $C_{10}H_{20}O_3$

```
H3C   CH2OH
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
   COH
    |
   CH3
```

Schmelzp. 116—118°; entsteht bei gemäßigter Oxydation von Terpineol, Schmelzp. 32—33°, mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung [1]). — Durch Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln entsteht aus dem Glycerin wahrscheinlich ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 217—225°, $d = 0,977$, $n_{D_{20}} = 1,4930$.

Ketoalkohol $C_9H_{16}O_2$

```
H3C
   \
    CO
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
    COH
    |
    CH3
```

$Siedep._{19} = 140—145°$, $d_{20} = 1,023$, $n_{D_{20}} = 1,47548$; wurde aus dem Glycerin mit Chromsäure erhalten. — **Semicarbazon des Ketoalkohols** $C_9H_{16}O : NNHCONH_2$ schmilzt bei 195—196°.

Keton $C_9H_{14}O$

```
H3C
   \
    CO
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
    CH3
```

$Siedep._4 = 68,5—70°$, Siedep. 205—206°, $d_{15} = 0,9435$, $n_{D_{15}} = 1,47421$; entsteht gleichzeitig bei der Oxydation des Glycerins mittels Chromsäure neben dem eben beschriebenen Ketoalkohol, aus dem es durch Wasserabspaltung entstanden gedacht werden kann. — **Semicarbazon dieses Ketons** $C_9H_{14} : NNHCONH_2$ schmilzt bei 164—165°. — **Oxim des Ketons** $C_9H_{14} : NOH$ hat Schmelzp. 51—52°.

Alkohol $C_9H_{16}O$

```
H3C
   \
    CHOH
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ //CH
    C
    |
    CH3
```

Siedep. 212—213°, $d = 0,942$, $n_{D_{19}} = 1,4836$; ist das Reduktionsprodukt des Ketons $C_9H_{14}O$. — **Phenylhydrazon des Alkohols** $C_9H_{15}O : CONH(C_6H_5)$ schmilzt bei 69°. —

[1]) Stephan u. Helle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2151 [1902]. — Wallach u. Rahn, a. a. O.; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294.

Durch Wasserabspaltung wird aus dem Alkohol ein gesättigtes **Oxyd** $C_9H_{16}O$, Siedep. 168—172°, d = 0,92, erhalten von ev. folgender Konstitution:

CH

H_2C CH_2

H C CH_3

H_2C CH_2

O

C

CH_3

Säure $C_8H_{14}O_3$

COOH

CH

H_2C CH_2

H_2C CH_2

COH

CH_3

Schmelzp. 153°; durch Oxydation des beschriebenen Ketoalkohols $C_9H_{16}O_2$ mit unterbromiger Säure oder durch Oxydation obigen Glycerins mit Bromlösung und Natronlauge. — Das **Phenylurethan der Alkoholsäure** $C_8H_{13}O \cdot CONH(C_6H_5)$ schmilzt bei 162—163°. — Durch Destillation der Säure bei gewöhnlichem Luftdruck entsteht das **Lacton** $C_8H_{12}O_2$, Schmelzp. 68—69°.

Säure $C_8H_{12}O_2$

COOH

CH

H_2C CH_2

H_2C CH

C

CH_3

Schmelzp. 98—99°; durch Oxydation obigen Ketons $C_9H_{14}O$ mit unterbromiger Säure oder durch Wasserabspaltung aus der Alkoholsäure $C_8H_{14}O_3$. — Aus der Säure $C_8H_{12}O_2$ entsteht durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ vom Schmelzp. 178—179°.

Terpineolbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{18}O \cdot NOCl)_2$, Schmelzp. 103°; entsteht aus Terpineol nach der gewöhnlichen Methode der Nitrosochloriddarstellung[1]). Wahrscheinlich liegt ein bimolekularer Körper vor.

Terpineolnitrolpiperidid $C_{10}H_{17}O \cdot C_5H_{10}N : NOH$; durch Kochen von Terpineolbisnitrosochlorid in alkoholischer Lösung mit Piperidin.

Terpineolnitrolanilid $C_{10}H_{17}O \cdot C_6H_5NH : NOH$, Schmelzp. 148—149°; aus Bisnitrosochlorid und Anilin.

Beim Erwärmen mit Dimethylanilin entstehen aus dem Bisnitrosochlorid zwei Verbindungen $C_{10}H_{14}O$, die als Aldehyd und als Keton charakterisiert wurden.

Terpineolnitrosat $C_{10}H_{17}OH \cdot N_2O_4$ schmilzt bei 125°.

Terpineolnitrosit $C_{10}H_{17}OH \cdot N_2O_3$ schmilzt bei 78°.

Terpineolphenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONH(C_6H_5)$, Schmelzp. 85°; aus Terpineol, Schmelzp. 32—33°, und Phenylisocyanat.

Beim Versuch, die Ester des Terpineols, Schmelzp. 32—33°, darzustellen, tritt wegen der tertiären OH-Gruppe außerordentlich leicht Wasserabspaltung ein, so daß stets größere Mengen von Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

---

[1]) Stephan u. Helle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2151 [1902]. — Wallach, Annalen d. Chemie **345**, 128 [1906].

Terpineol, Schmelzp. 68—70°, = p-Menthen-4 (8)-ol-1.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ‖
    C
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
   COH
    |
   CH3
```

Auch dieses Terpineol ist ebenso wie dasjenige vom Schmelzp. 32—33° nur synthetisch erhalten worden; als Bestandteil eines Öles wurde es noch nicht konstatiert.

Darstellung: Durch Reduktion des Limonentribromids mittels Zinkstaub und Eisessig entsteht das $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetat, das zum Terpineol vom Schmelzp. 68—70° verseift werden kann[1]).

Eigenschaften: Schmelzp. 68—70°.

Derivate: 4, 8-Dibrom-p-Menthanol-1 $C_{10}H_{18}Br_2O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CBr
    |
   CBr
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
   COH
    |
   CH3
```

Schmelzp. 114—115°; durch Hinzufügen von 2 Atomen Brom zu der Lösung des Terpineols, Schmelzp. 68—70°, in Alkohol-Äther. — Beim Ersatz der OH-Gruppe durch Br mittels Eisessig-Bromwasserstoffsäure wird **Limonentribromid,** Schmelzp. 110°, erhalten.

i-Limonendibromhydrat $C_{10}H_{18}Br_2$, Schmelzp. 64°; entsteht aus Terpineol, Schmelzp. 68—70°, und Eisessig-Bromwasserstoffsäure.

p-Menthanol-1, 4, 8 (Trioxyterpan) $C_{10}H_{20}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
   COH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
   COH
    |
   CH3
```

Schmelzp. 95—96° (1 Mol. H_2O), Schmelzp. 110—112° (wasserfrei), Siedep.$_{20}$ = 200° nach Wasseraustritt, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Äther; entsteht bei der Oxydation des Terpineols, Schmelzp. 68—70°, mittels Kaliumpermanganat[2]).

---

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 447 [1894].
[2]) v. Baeyer u. Blau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2296 [1895].

4, 8-Dibrom-p-menthanolacetat-1 $C_{10}H_{17}Br_2O \cdot COCH_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CBr
    |
   CBr
H2C/ \CH2
 |    |
H2C\ /CH2
   CO · COCH3
    |
   CH3
```

Schmelzp. 103°; aus dem bei der Synthese erwähnten $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetat mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure[1]).

Nitrosochlorid des $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenolacetats-1 $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3 \cdot NOCl$, Schmelzp. 82°, himmelblau gefärbte Nadeln; es entsteht durch Hinzufügen von konz. Natriumnitritlösung zu einer Auflösung des Acetats in alkoholischer Salzsäure.

Nitrosobromid des $\Delta^{4(8)}$-p-Menthenolacetats-1 $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3 \cdot NOBr$, Schmelzp. 81—82°, blaue Nadeln; bildet sich aus Menthenolacetat in alkoholischer Salzsäure und konz. Natriumbromidlösung. — Aus seiner Lösung in Eisessig-Bromwasserstoffsäure scheidet sich allmählich eine **Verbindung** $C_{10}H_{17}Br_2 \cdot NHOH \cdot HBr$, Schmelzp. 182—184°, aus.

Gingerol.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen: Im Gingergrasöl[2]) (*Andropogon* spec.).

Darstellung: Durch Reduktion eines im Gingergrasöl vorkommenden Dihydrocuminaldehyds $C_{10}H_{14}O_2$.

Eigenschaften: Siedep.$_{767}$ = 226—227°, Siedep.$_{5-6}$ = 92—93,5°, d_{15} = 0,9510, n_D = 1,49629. α_D = —13° 18′.

Derivate: Tetrahydrocuminalkohol $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 216—218°, Siedep.$_5$ = 79—80°, d_{15} = 0,9419, optisch linksdrehend; entsteht bei der Reduktion des Gingerols mittels Na und Amylalkohol. — Das **Phenylurethan des Tetrahydrocuminalkohols** $C_{10}H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$ schmilzt bei 85°.

Gingerol nimmt beim Hinzufügen von Br nur 2 Atome desselben auf, was auf eine konjugierte Lage der beiden doppelten Bindungen, die im Gingerol vorhanden sind, hindeutet.

Dihydrocuminaldehyd $C_{10}H_{14}O$, Siedep.$_{755}$ = 235°, Siedep.$_{14}$ = 85°, d_{15} = 0,9698, n_D = 1,50702, α_D = —37° 54′; entsteht bei der Oxydation des Dihydrocuminalkohols mit Beckmannscher Chromsäuremischung (Schimmel & Co.). — **Semicarbazon des Dihydrocuminaldehyds** hat Schmelzp. 198—198,5°. — **Semioxamazon des Dihydrocuminaldehyds** schmilzt bei 228°.

Dihydrocuminsäure $C_{10}H_{14}O_2$, Schmelzp. 130—131°, Siedep.$_{10}$ = 170—190°; entsteht neben dem Aldehyd bei der Oxydation des Alkohols mit Chromsäuremischung.

Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$, Schmelzp. 116—117°, ist das Oxydationsprodukt der Dihydrocuminsäure mittels Salpetersäure.

Gingerylacetat $C_{10}H_{15}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_4$ = 90—91°, d_{15} = 0,9725, n_D = 1,47619, α_D = —4° 30′; aus Gingerol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Schimmel & Co.).

Gingerylbenzoat $C_{10}H_{15}O \cdot COC_6H_5$, Siedep.$_4$ = ca. 160—165°.

Nach diesen Reaktionen und Eigenschaften kommt dem Gingerol wahrscheinlich die Konstitution eines primären Terpenalkohols mit 2 doppelten Bindungen im Kern zu, die benachbart liegen müssen, jedoch so, daß dem Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verbleibt.

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 444 [1894].
[2]) Berichte der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 53; Oktober **1904**, 43.

Anthemol.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen: Im Römisch-Kamillenöl[1]) (*Anthemis nobilis* L.).
Eigenschaften: Siedep. 213,5—214,5°, $d_{15} = 0,9544$, $\alpha_D = -33° 35'$, $n_{D_{21}} = 1,48015$.
Derivate: Salpetersäure oxydiert das Anthemol zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure.
Anthemylacetat $C_{10}H_{15}O \cdot COCH_3$, Siedep. 234—236°; durch Kochen von Anthemol mit Essigsäureanhydrid.

Myristicol.

Der in der Literatur mehrfach beschriebene Terpenalkohol „Myristicol" hat sich als Gemisch mehrerer Alkohole, unter denen Terpineol vorherrscht, erwiesen[2]).

Alantol.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen: Im Alantöl[3]) (*Inula helenium*).
Eigenschaften: Siedep. ca. 200°.
Derivate: Durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff, Siedep. 175°; bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man aus letzterem Terephtalsäure, so daß in ihm Cymol vorliegen kann.

Ysopol.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

Vorkommen: Im Ysopöl[4]) (*Hyssopus officinalis* L.).
Eigenschaften: $Siedep._{740} = 210—213°$.
Derivate sind nicht dargestellt worden; es ist nur die Angabe gemacht, daß ein tertiärer Alkohol vorliegt, der im Geruch dem Tanacetylalkohol ähnlich sein soll.

Borneol = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanol-2.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

CH
H_2C CH_2
$H_3C-C-CH_3$
H_2C CHOH
C
CH_3

[1]) Fittig u. Koebig, Annalen d. Chemie **195**, 104 [1879]; vgl. Semmler, Die ätherischen Öle 1906, Bd. III, 209.
[2]) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907]. — Stephan, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 531 [1900].
[3]) Kallen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1506 [1873]; **9**, 154 [1876].
[4]) Genvresse u. Verrier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 839 [1902].

Vorkommen: Im Knospenöl von Pinus maritima Mill.[1]) (l-Mod.), im Öl von *Picea rubens*[2]), im Nadelöl von *Larix europaea* D. C.[3]), Blätteröl von *Juniperus virginiana*[4]), im Öl aus *Thuja occidentalis* L.[5]) (l-), Citronellöl[6]) (*Andropogon nardus* L.) (l-), Ingweröl[7]) (*Zingiber officinale* Roscoe), Siam-Cardamomenöl[8]) (*Amomum cordamomum* L.) (d-), Wurzelöl von *Aristolochia serpentaria* L. und *Aristolochia reticulata* Nutt.[9]), im kanadischen Schlangenwurzöl[10]) (*Asarum canadense* L.) (l-), Muskatnußöl[12]) (*Myristica fragrans* L.), Campheröl[11]) (*Laurus camphora* L.), als Ausscheidungsprodukt des Borneocampherbaums[13]) (*Dryobalanops* spec.) (d-), Rosmarinöl[14]) (*Rosmarinus officinalis* L.) (d- und l-), Spiköl[15]) (*Lavandula spica* D. C.) (d-), im spanischen Lavendelöl[16]) (*Lavandula* spec.) (d-), Salbeiöl[17]) (*Salvia officinalis* L.) (d-), Thymianöl[18]) (*Thymus vulgaris* L.), im Öl von *Blumea balsamifera* D. C.[19]) (l-), Goldrutenöl[20]) (*Solidago canadensis*), Mutterkrautöl[21]) (*Pyrethrum parthenium* Sm.) (l-), Rainfarnöl[22]) (*Tanacetum vulgare*) (l-), Edelschafgarbenöl[23]) (*Achillea nobilis*).

Darstellung: Durch Reduktion des Camphers in neutraler Lösung mittels Na oder in alkalischer Lösung mittels Na und Alkohol nach folgender Angabe[24]): 50 g Campher werden in 500 ccm 96 proz. Alkohols gelöst und in diese Lösung 60 g Natrium innerhalb einer Stunde hineingegeben. Der auf diese Weise gewonnene Alkohol enthält stets Isoborneol beigemengt[25]) (ca. 20%). — Aus Pinen wurde Borneol gewonnen durch längeres Erhitzen mit Benzoesäure oder Oxalsäure[26]), sowie mit Salicylsäure[27]). Es entstehen die entsprechenden Ester, die dann beim Verseifen Borneol ergeben. — Eine weitere Synthese des Borneols geht vom Pinenhydrochlorid (künstlicher Campher) aus. Wird dieser nach der Grignardschen Reaktion mit Jodmethyl und Magnesium behandelt, so entsteht eine magnesiumorganische Verbindung, welche bei der Zersetzung mit Luft oder Sauerstoff Borneol ergibt[28]).

Eine Methode der Spaltung racemischer Alkohole in ihre beiden optisch aktiven Komponenten, speziell auch für dl-Borneol, wurde von Pickard und Littlebury[29]) ausgearbeitet.

---

1) Belloni, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1552.
2) Hanson u. Babcock, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1198 [1896].
3) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 66.
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 14.
5) Wallach, Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. Göttingen **1901**, Heft 1.
6) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 15; Oktober **1899**, 17.
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1905**, 34.
8) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 9.
9) Spica, Gazetta chimica ital. **17**, 313 [1887]; Jahresbericht d. Chemie **1887**, 2302.
10) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 59 [1902].
11) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].
12) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 58.
13) Martius, Annalen d. Chemie **25**, 305 [1838]; **27**, 44 [1838]. — Pelouze, Compt. rend. **11**, 365 [1840]; Annalen d. Chemie **40**, 326 [1841[; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 100.
14) Bruylants, Jahresbericht d. Chemie **1879**, 944. — Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 586 [1897].
15) Bruylants, a. a. O. — Bouchardat, Compt. rend. **117**, 53, 1094 [1893].
16) Charabot, Bulletin de la Soc. chim. III, **17**, 378 [1897].
17) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 40.
18) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 57.
19) Haller, Compt. rend. **103**, 64 [1886]; **104**, 66 [1887]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1895**, 74.
20) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1891**, 40; April **1894**, 57; **1897**, 53.
21) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 71.
22) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 35.
23) Echtermeyer, Archiv d. Pharmazie **243**, 238 [1905].
24) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 225 [1885].
25) Jackson u. Menke, Amer. Journ. of Pharmacie **5**, 270; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2930 [1883]. — Haller, Compt. rend. **105**, 227 [1887]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894]. — Beckmann, Journ. f. prakt. Chemie II, **55**, 31 [1897].
26) Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. **113**, 551 [1891].
27) Tardy, Journ. Pharm. Chim. VI, **20**, 57; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1043.
28) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1135 [1906]; siehe H. Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1702 [1906].
29) Pickard u. Littlebury, Journ. Chem. Soc. **91**, 1973 (1907].

Sie führen die betreffenden Alkohole durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid in ihre sauren Ester über und trennen deren Alkaloid- bzw. l-Menthylaminsalze durch fraktionierte Krystallisation. Die getrennten Salze können durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure und Verseifen des sauren Esters in die optisch aktiven Alkohole gespalten werden.

Eigenschaften: Schmelzp. 203—204° (optisch aktiv), Schmelzp. 210° (dl-Mod.), Siedep. 212°, $d_{209,7} = 0,8083$, Polarisation des Borneocamphers in 20 proz. alkoholischer Lösung gleich +37,44°. Krystallisiert aus Ligroin in Tafeln des hexagonalen Systems[1]). Über die magnetische Rotation[2]), das kryoskopische Verhalten[3]), die Verbrennungswärme[4]) und die Geschwindigkeit der Esterbildung[5]) siehe die Originalarbeiten.

Verhalten des Borneols im Organismus: Nach der Verfütterung erscheint das Borneol[6]) im Harn als **Borneolglykuronsäure** $C_{16}H_{26}O_7$, die aus Wasser umkrystallisiert bei 174 bis 175° schmilzt. Durch Destillation des Zinksalzes der Säure mit überschüssiger Schwefelsäure im Dampfstrome wird Borneol regeneriert.

Derivate: Bromwasserstoff-Borneol $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot HBr$ und die entsprechende **Jodwasserstoffverbindung** fallen als leicht zersetzliche Verbindungen aus beim Einleiten von Bromwasserstoff bzw. Jodwasserstoff in eine Lösung des Borneols in Petroläther[7]).

Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid) $C_{10}H_{17}Cl$

CH
H_2C CH_2
$H_3C-C-CH_3$
H_2C $CHCl$
C
CH_3

Schmelzp. 125°, Siedep. 210°; entsteht bei der Einwirkung von konz. Salzsäure oder Phosphorpentachlorid auf Borneol[8]). Es ist stets mit Camphenhydrochlorid vom Schmelzp. 157° verunreinigt, das besonders beim Arbeiten unter höheren Temperaturen gebildet wird. — Aus dem Bornylchlorid ebenso wie aus dem Camphenhydrochlorid wurden magnesiumorganische Verbindungen gewonnen, die bei ihrer Zersetzung mit Wasser in beiden Fällen Camphan $C_{10}H_{18}$ ergaben[9]). Damit ist der Beweis geliefert, daß in den beiden Chloriden strukturisomere **sekundäre** Chloride vorliegen.

Bornylbromid $C_{10}H_{17}Br$, Schmelzp. 90°; wurde aus Borneol mit Brom bzw. Bromwasserstoffsäure erhalten[10]); der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes lag allerdings niedriger, da es mit Bromprodukten verunreinigt war (vgl. Pinenhydrobromid).

Bornyljodid $C_{10}H_{17}J$, Schmelzp. —3°, $Siedep._{15} = 118—119°$, $d_{20,0} = 1,4635$; entsteht aus Borneol bei Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure[11]) oder beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr während einiger Stunden auf 100°[12]).

[1]) Traube; vgl. Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 1 [1894].
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 309, 317 [1902].
[3]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 541 [1889].
[4]) Louginine, Annales de Chim. et de Phys. VI, **18**, 389 [1889].
[5]) Dobrochotow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **27**, 344 [1885].
[6]) Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 391 [1901/02].
[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 226 [1885].
[8]) Kachler, Annalen d. Chemie **164**, 77 [1872]; **197**, 92 [1879]. — Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 231 [1885].
[9]) Houben u. Kesselkaul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3696 [1902]; **39**, 1700 [1906]. — Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1127 [1906].
[10]) Kachler, Annalen d. Chemie **164**, 77 [1872]; **197**, 92 [1879].
[11]) Wagner u. Brickner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2317 [1899].
[12]) Zelinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4417 [1902].

Camphan $C_{10}H_{18}$

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & CH_2 \\ & H_3C\text{-}C\text{-}CH_3 & \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Schmelzp. 153°, Siedep. 160—162°, außerordentlich flüchtig; bildet sich bei der Reduktion des Bornyljodids mit Zinkstaub und Eisessig[1]) oder durch Einwirkung von Na auf Bornylchlorid[2]), so auch beim Kochen mit Na in benzolischer Lösung[3]), ferner durch Reduktion des Bornylchlorids mit Na und Alkohol[4]).

Bornylen $C_{10}H_{16}$

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & CH \\ & H_3C\text{-}C\text{-}CH_3 & \\ H_2C & & CH \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Schmelzp. 113°, Siedep.$_{750}$ = 149—150°, Siedep.$_{740}$ = 146°, flüchtig; wurde durch HBr-Abspaltung aus Bornyljodid erhalten, indem letzteres 4 Stunden hindurch mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf 170° erhitzt wurde[5]). In optisch aktiver Form wurde es durch Zersetzung der Xanthogenate der optisch aktiven Borneole gewonnen[6]), ferner durch Zersetzung β-halogensubstituierter Hydrobornylencarbonsäuren mit Alkali[7]).

Camphen $C_{10}H_{16}$ (vgl. dieses) entsteht bei der Wasserabspaltung aus Borneol oder leichter Isoborneol mittels P_2O_5 oder Kaliumbisulfat[8]). Bei der Verwendung von Oxalsäure entstanden Kohlenwasserstoffe vom Schmelzp. 3—4° oder solche von flüssiger Beschaffenheit[9]).

Campher $C_{10}H_{16}O$ (vgl. diesen) und dessen Oxydationsprodukte entstehen bei der Oxydation des Borneols sowohl in saurer wie in alkalischer oder neutraler Lösung. Nur in ersterem Falle sind unter den Derivaten auch solche des Camphens zu finden, das sich durch Wasserabspaltung vor Eintritt der Oxydation gebildet haben kann. Die Richtung der optischen Aktivität bleibt beim Übergange vom Borneol zum Campher unverändert.

Bornylmethyläther $C_{10}H_{17} \cdot OCH_3$, Siedep.$_{733}$ = 194,5°, Siedep.$_{38}$ = 96,5—99,5°, $d_{20/4}$ = 0,9162; entsteht aus Borneolnatrium und Methyljodid[10]) oder aus Borneol, Methylalkohol und Schwefelsäure[11]).

---

1) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1006 [1900]; Annalen d. Chemie **316**, 196, 234 [1901].
2) Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 793 [1880]. — Mongolfier, Compt. rend. **87**, 840 [1853].
3) Kachler u. Spitzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 615, 2236 [1880].
4) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 777, 3424 [1900].
5) Wagner u. Brickner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2121 [1900].
6) Tschugaeff, Chem.-Ztg. **24**, 519; Chem. Centralbl. **1905**, I, 93.
7) Bredt, Annalen d. Chemie **366**, 50 [1909].
8) Wallach, Annalen d. Chemie **230**, 233 [1885].
9) Zelinsky u. Zelikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3249 [1901].
10) Baubigny, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 299. — Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3380, 3714 (1891].
11) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1143 [1906].

Bornyläthyläther $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_5$, Siedep.$_{750}$ = 204—204,5°, Siedep.$_{20}$ = 97°, $d_{20\,4}$ = 0,9008; aus Borneol, Jodäthyl und Kalilauge[1]).

Bornylallyläther $C_{10}H_{17}O \cdot C_3H_5$; aus Natriumborneolat in Toluollösung und Jodallyl[2]).

d-Bornylbenzyläther $C_{10}H_{17}O \cdot CH_2C_6H_5$, Schmelzp. 50—52°, Siedep.$_{70}$ = 215 bis 216°[3]).

Bornylmethylenäther $(C_{10}H_{17}O)_2 \cdot CH_2$, Schmelzp. 167—168°, Siedep. 344—345°, Siedep.$_{30}$ = 150—160°, trimetrische Prismen; aus Borneolnatrium und Methylenjodid[4]) oder aus Borneol und Formaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure.[5])

Bornylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{15}$ = 98—99°, Siedep.$_{21}$ = 106—108°, d_{15} = 1,017, d_{22} = 1,009; aus Borneol und Ameisensäure-Essigsäureanhydrid[6]). Als Bestandteil wurde es im Baldrianöl[7]) (*Valeriana officinalis*) aufgefunden.

Bornylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Schmelzp. 29° (optisch aktiv), flüssig (dl-Mod.), Siedep.$_{10}$ = 98°, Siedep.$_{15}$ = 106—107°, Siedep. 223°, d_{16} = 0,991, optisch aktiv (ca. 44°); entsteht aus Borneol und Essigsäureanhydrid[8]), aus Borneolnatrium und Eisessig[9]), aus Borneol und Acetylchlorid[10]), aus Hydropinenmagnesiumchlorid und Sauerstoff[11]). — Als Bestandteil wurde das Acetat in folgenden Ölen aufgefunden: im Edeltannennadelöl und Tannenzapfenöl[12]) (*Abies pectinata* D. C.), kanadischen Tannenöl[13]) (*Abies canadensis* L.), Fichtennadelöl[13]) (*Picea vulgaris* Lk.), Latschenkiefernöl[13]) (*Pinus pumilio* Hänke), schwedischen Kiefernnadelöl[13]) (*Pinus silvestris* Lk.), Nadel- und Zapfenöl von *Abies balsamea* Miller[14]), Zapfenöl der Rottanne[15]), Öl der Zapfen und Zweige von *Picea nigra*[16]), Lärchennadelöl[17]) (*Larix europaea* D. C.), im Öl mehrerer amerikanischer Coniferen[18]), Blätteröl von *Liquidambar styraciflum* L.[19]), Öl aus *Satureja Thymbra* L.[20]), Öl aus *Thymus capitatus* Lk.[20]), im kanadischen Goldrutenöl[21]) (*Solidago canadensis*), Baldrianöl[22]) (*Valeriana officinalis*), Kessowurzelöl[23]) *Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.).

Bornylpropionat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_2H_5$, Siedep.$_{15}$ = 118°, Siedep. 235°, $d_{20\,4}$ = 0,9717, optisch aktiv.[24])

Bornylbutyrat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_3H_7$, Siedep.$_{15}$ = 128°, $d_{20/4}$ = 0,9611[24]).

Bornylisovalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_4H_9$, Siedep.$_{10}$ = 128—130°, d = 0,956[25]); es findet sich als Bestandteil des Baldrianöls[26]) (*Valeriana officinalis* L.).

Bornyl-α-bromisovalerianat („Eubornyl") $C_{15}H_{25}BrO_2$, Siedep. 175—178°[27]).

d-Bornylstearat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_{17}H_{35}$, zähflüssiges, allmählich erstarrendes Öl[28]).

[1]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3378, 3713 [1891].
[2]) Haller u. March, Compt. rend. **138**, 1665 [1904].
[3]) Haller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 731 [1891].
[4]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3379, 3718 [1891].
[5]) Brochet, Compt. rend. **128**, 612 [1899].
[6]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 7 [1894].
[7]) Brylants, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 456 [1878].
[8]) Montgolfier, Annales de Chim. et de Phys. V, **14**, 50 [1878].
[9]) Baubigny, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 408; **1868**, 298.
[10]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1775 [1898].
[11]) Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1700 [1906].
[12]) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 290 [1893]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1896**, 75.
[13]) Bertram u. Walbaum, a. a. O.
[14]) Hunkel, Amer. Journ. of Pharmacy **55**, 161 [1895].
[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1895**, 74.
[16]) Kremers, Pharmaz. Rundschau **13**, 135 [1895].
[17]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 66.
[18]) Hanson u. Babcock, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1198 [1906].
[19]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 58.
[20]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1889**, 55.
[21]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 53.
[22]) Gerock, Journ. d. Pharmazie für Elsaß-Lothringen **19**, 82 [1892].
[23]) Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 483 [1890].
[24]) Bertram, D. R. P. 80 711.
[25]) Bericht der Firma Schimmel & Co.; siehe Chem. Centralbl. **1893**, I, 985.
[26]) Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 456 [1878].
[27]) Lüdy, Pharmaz. Zentralhalle **49**, 625 (1908].
[28]) Berthelot, Annalen d. Chemie **112**, 366 [1859].

d-Bornylbrenztraubensäureester $C_{10}H_{17}O \cdot COCOCH_3$, Siedep.$_{15}$ = 149—150° [1]).

d-Bornyllävulinsäureester $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_2CH_2COCH_3$, Siedep.$_{20-25}$ = 170—171° [1]).

Bornylbenzoat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_5$, Schmelzp. 25,5° (optisch aktiv), ölig (dl-Mod.)[2]).

Saures d-Bornylsuccinat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_2H_4COOH$, Schmelzp. 58°; **neutrales d-Bornylsuccinat** $(C_{10}H_{17}O)_2 \cdot O_2C_4H_4$, Schmelzp. 83,7°; die **sauren l-Bornylsuccinate** schmelzen bei 50° bzw. 83,7° [3]); über optisch inaktive Succinate siehe die Originalarbeit[4]).

Saures d- und l-Bornylphtalat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_4COOH$, Schmelzp. 164,5°; die neutralen d- und l-Bornylphtalate schmelzen bei 101° [5]).

Saurer d-Bornylcamphersäureester $C_{10}H_{17}O \cdot COC_8H_{14}COOH$, Schmelzp. 176—177°; der **saure l-Bornylcamphersäureester** schmilzt bei 164—166°. **Neutraler d-Bornylcamphersäureester** $(C_{10}H_{17}O)_2 \cdot O_2C_{10}H_{14}$ schmilzt bei 102—128°; **neutraler l-Bornylcamphersäureester** schmilzt bei 122° [6]).

Bornylkohlensaures Natrium $C_{10}H_{17}O \cdot COONa$; entsteht durch Einleiten von CO_2 in eine auf 130° erhitzte Lösung von Borneol in Xylol nach Hinzufügen von Na[7]).

Bornylcarbonat $(C_{10}H_{17})_2 \cdot CO_3$, Schmelzp. 215° (optisch inaktiv)[8]), Schmelzp. 216° (d-) und 225—230° (l-Mod.)[9]); durch Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol und Zersetzung des primär entstehenden Produktes mit Wasser.

d-Bornylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{17}O \cdot CSSCH_3$, Schmelzp. 56—57°, $[\alpha]_D = +33,69°$; die entsprechende l-Mod. schmilzt bei 56—57°, $[\alpha]_D = -33,38°$; dl-Mod. schmilzt bei 28,5—29°, $d_{20,4} = 1,0932$, $n_{D_{26}} = 1,549$ [10]).

Bornylxanthogensäureäthylester $C_{10}H_{17}O \cdot CSSC_2H_5$, Schmelzp. 52—53° (optisch aktiv), Schmelzp. 28—29° (dl-Mod.)[10]).

Bornylcarbimid $C_{10}H_{17}N : CO$, Schmelzp. 72°; aus dem Nitrat des Carbamids und Natriumnitrit[11]). Durch Säuren oder Alkalien wird es in Bornylamin zersetzt.

d-Bornylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONH_2$, Schmelzp. 115°; **l-Bornylurethan,** Schmelzp. 126 bis 127°; dl-Mod. schmilzt bei 140°; aus Natriumborneol mittels Cyangas oder CNCl[12]).

Benzyliden-d-Bornylurethan $(C_{10}H_{17}O \cdot CONH)_2 : CHC_6H_5$, Schmelzp. 185—187°; aus Benzaldehyd und Bornylurethan mittels HCl-Gas[12]).

Bornylphenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 138—139°; aus Borneol und Phenylcarbimid[13]).

Borneolchloral $C_{10}H_{17}OH \cdot COHCCl_3$, Schmelzp. 55—56°; aus Borneol und Chloral[14]).

Borneolbromal $C_{10}H_{17}OH \cdot COHCBr_3$, Schmelzp. 98—99° [15]).

Aminoborneol $C_{10}H_{16}(NH_2)OH$, Schmelzp. 187°, Siedep. 264°; durch Reduktion des Aminocamphers mittels Na und Alkohol[16]).

Methylborneol $C_9H_{16}C\langle^{CH_3}_{OH}$, Schmelzp. 154—156°, Siedep. ca. 193°; aus der Methylmagnesiumchloridverbindung des Camphers durch Zersetzung[17]).

---

[1]) Kipping, Proc. Chem. Soc. **230**, 226 [1900].
[2]) Haller, Compt. rend. **108**, 410; **109**, 31 [1889]. — Berthelot, Annalen der Chemie **112**, 366 [1859].
[3]) Haller, a. a. O.
[4]) Minguin u. de Bollemont, Compt. rend. **132**, 1574 [1901].
[5]) Haller, Compt. rend. **108**, 410; **109**, 31 [1889].
[6]) Haller, Compt. rend. **110**, 581 [1890].
[7]) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **2**, 236 [1881].
[8]) Haller, Bulletin de la Soc. chim. II, **37**, 410 [1882]; Compt. rend. **105**, 230 [1887].
[9]) v. Heyden Nflg., D. R. P. 58 129.
[10]) Tschugaeff, Chem.-Ztg. **24**, 519; Chem. Centralbl. **1905**, I, 93.
[11]) Forster u. Attwell, Journ. Chem. Soc. **85**, 1188 [1904]. — Neville u. Piccard, Journ. Chem. Soc. **85**, 685 [1904].
[12]) Haller, Jahresbericht d. Chemie **1882**, 393; Bulletin de la Soc. chim. II, **41**, 328 [1884]; Compt. rend. **105**, 68 [1887]; **110**, 151 [1890].
[13]) Leuckart, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 115 [1887].
[14]) Haller, Compt. rend. **112**, 143 [1891]. — Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie II, **49**, 5 [1894].
[15]) Haller, a. a. O.
[16]) Duden u. Macintyre, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1902 [1898]; **33**, 481 [1900].
[17]) Zelinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2883 [1901].

Sekundäres α-Benzylborneol $C_8H_{14}\langle{}^{CHCH_2C_6H_5}_{CHOH}$, Siedep.$_{13}$ = 179—181°, $d_{18\cdot4}$ = 1,1325; durch Reduktion von Benzylcampher[1]).

α-Benzylcamphen $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot CH_2\cdot C_6H_5}_{CH}$, Siedep.$_{20}$ = 170—171°; durch Wasserabspaltung aus dem sekundären α-Benzylborneol[1]).

Tertiäres β-Benzylborneol $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C\langle{}^{CH_2C_6H_5}_{OH}}$, Siedep.$_{10-11}$ = 169—170°; optisch aktiv; bei der Einwirkung der Organomagnesiumverbindung des Benzylchlorids auf Campher[1]).

β-Benzylcamphen $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{C\cdot CH_2C_6H_5}$, Schmelzp. 24°, Siedep.$_{11}$ = 150—161°; durch Wasserabspaltung aus dem tertiären β-Benzylborneol.

Tertiäres Phenylborneol $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C\langle{}^{C_6H_5}_{OH}}$, Schmelzp. 40—41°, Siedep.$_{12}$ = 157—158°; aus ihm entsteht durch Wasserentziehung

β-Phenylcamphen $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{C\cdot C_6H_5}$, Siedep.$_{10}$ = 138—140°, $d_{18/11}$ = 0,9736, $[\alpha]_D$ = +7° 15′.

Thioborneol $C_{10}H_{17}SH$

```
              CH
           /  |  \
      H2C/    |    \CH2
        |  H3C-C-CH3 |
      H2C\    |    /CHSH
           \  |  /
              C
              |
             CH3
```

Schmelzp. 63°, Siedep.$_{12,5}$ = 94—95°, Siedep.$_{760}$ = 224—225°; durch Reduktion des Thiocamphers mit Zinkstaub und Salzsäure[2]), ferner durch Reduktion des Camphylsulfobromids[3]) oder durch Behandlung des Hydropinenmagnesiumchlorids mit Schwefel[4]).

Thioborneolmethylester $C_{10}H_{17}S\cdot CH_3$, Siedep.$_{16}$ = 110—115° (Borsche und Lange).

Tanacetylalkohol (Thujylalkohol) = 1-Methyl-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexanol-2.

Mol.-Gewicht 154.

Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
       |
       C
   H2C   CH2
   HC\   /CHOH
      CH
       |
      CH3
```

---

[1]) Haller u. Bauer, Compt. rend. **142**, 677 [1906].
[2]) Wuyts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 863 [1903].
[3]) Borsche u. Lange, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2346 [1906].
[4]) Houben u. Döscher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3506 [1906].

Vorkommen: Im Wermutöl[1]) (*Artemisia absinthium* L.) und in geringer Menge im Scheihöl[2]).

Darstellung: Aus Tanaceton durch Reduktion mittels Na und Alkohol[3]). — Aus Sabinol durch Reduktion mittels Na und Alkohol[4]). — Aus Tanaceton beim Überleiten über erhitztes Nickel und Wasserstoffgas[5]).

Eigenschaften: Siedep. 210°, $Siedep._{13} = 92,5°$, $d_{20} = 0,925$, $n_D = 1,4635$, optisch aktiv ($[\alpha]_D = +69,49°$).

Derivate: Tanacetylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, $Siedep._{10} = 72°$; aus Tanacetylalkohol und PCl_5 dargestellt[6]). Durch Isomerisationen treten HCl-Anlagerungen und -Abspaltungen ein, so daß in dem Tanacetylchlorid nicht das erwartete sekundäre Chlorid in reinem Zustande vorliegt, das sich durch Ersatz der OH-Gruppe durch Cl ergeben sollte[7]); ein großer Teil ist in tertiäres Chlorid umgewandelt, wie sich aus der verschieden leichten Salzsäureabspaltung eines Anteiles des Chlorides mit Sicherheit ergibt. Die bei letzterer Reaktion entstehenden Terpene sind nicht chemisch identisch.

Tanacetylbromid $C_{10}H_{17}Br$, $Siedep._{11} = 110—117°$, $d_{20} = 1,007$, $[\alpha]_D = +23° 5'$; aus Tanacetylalkohol und Bromwasserstoffsäure[8]).

Bei der Oxydation des Tanacetylalkohols entsteht in erster Linie Tanaceton, so daß bei weitergreifender Oxydation die Abbauprodukte dieses Moleküls erhalten werden (vgl. Tanaceton).

Tanacetylmethyläther $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3$, $d_{20/4} = 0,8771$, $n_D = 1,44541$[9]).

Tanacetylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, $d_{15} = 0,9456$, $n_D = 1,47274$, $[\alpha]_{D20} = -15° 30'$ (für eine Fraktion aus *Artemisia*). Als Bestandteil kommt das Acetat vor im Öl aus *Artemisia herba alba* Asso[10]) und im Wermutöl[11]) (*Artemisia absinthium* L.).

Tanacetylisovalerianat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_4H_9$ wurde im Wermutöl[11]) aufgefunden.

Tanacetylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{17}O \cdot CSSCH_3$, entsteht aus Tanacetylnatrium, Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl[12]). — Bei der trocknen Destillation zerfällt der Ester unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$, die aus zwei Terpenen bestehen:

Tanaceten I: Siedep. 150—151°, $d_{20/4} = 0,8248$, $n_{D_{22}} = 1,44842$, $[\alpha]_D = +77,43°$

Tanaceten II: Siedep. 152—152,5°, $d_{20/4} = 0,8275$, $n_{D_{20}} = 1,45042$.

Tanaceten II entsteht bei niedrigerer Zersetzungstemperatur wie Tanaceten I, zu dessen Darstellung das bei Tanaceten II zurückgebliebene Xanthogenat höher erhitzt werden muß, ehe es sich zersetzt. Wahrscheinlich liegen in den beiden Tanacetenen Moleküle der Konstitution:

```
  H3C   CH3            H3C   CH3
     \ /                  \ /
      CH                   CH
      |                    |
      C                    C
  H2C   CH2            H2C   CH
  HC     CH            CH     CH
     \ /                  \ /
      C                    CH
      |                    |
      CH3                  CH3
```

α-Tanaceten (I) β-Tanaceten (II)

---

1) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 51; vgl. Charabot, Compt. rend. **130**, 923 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 474 [1900]; III, **37**, 483 [1907]. — Roure-Bertrand fils, Geschäftsbericht April **1906**.

2) Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 478 [1904].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3344 [1892]. — Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 109 [1892].

4) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1459 [1900].

5) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 1298 [1905].

6) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3345 [1892].

7) Kondakow, Chem.-Ztg. **26**, 721 [1902]. — Kondakow u. Skworzow, Journ. f. prakt. Chemie II, **69**, 176 [1904].

8) Kondakow, Chem.-Ztg. **26**, 720 [1902].

9) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3122 [1900].

10) Grimal, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 694 [1904].

11) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 51.

12) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3120 [1900]; **37**, 1481 [1904].

zu, wie besonders noch durch Abbau des α-Tanacetens zur α-Tanacetondicarbonsäure, Schmelzp. 141°, und β-Tanacetondicarbonsäure, Schmelzp. 116—117°, und des β-Tanacetens durch Abbau zur Homotanacetondicarbonsäure, Schmelzp. 146—147°, bewiesen worden ist[1]).

Tanacetylessigsäure $C_{10}H_{16}\langle{}^{OH}_{CH_2COOH}$. Schmelzp. 90—91°; durch Kondensation von Tanaceton mit Bromessigester bei Gegenwart von Zink und Verseifen des hierbei entstehenden Esters mit Natriumäthylat[2]).

Myrtenol = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 1, 3]-hepten-1-ol-8.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

CH
H_2C CH_2
$H_3C-C-CH_3$
HC CH
C
|
CH_2OH

Vorkommen: Im Myrtenöl[3]) (*Myrtus communis* L.) findet sich das Acetat des Myrtenols, aus dem der freie Alkohol durch Verseifen gewonnen werden kann.

Eigenschaften: Siedep. 222—224°, Siedep.$_9$ = 102,5°, d_{20} = 0,9763, n_D = 1,49668, α_D = +45° 45′ (100 mm-Rohr).

Derivate: Myrtenylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, Siedep.$_{12}$ = 90°, d_{20} = 1,015, n_D = 1,49762, α_D = +24° (100 mm-Rohr); aus dem Alkohol mittels PCl_5[4]). — Das Chlorid läßt sich mit Na und Alkohol reduzieren zu einem stark **rechtsdrehenden Pinen** $C_{10}H_{16}$.

Myrtenal $C_{10}H_{14}O$, Siedep.$_{10}$ = 87—90°, d_{20} = 0,9876, n_D = 1,50420; entsteht durch Oxydation des Myrtenols mittels Chromsäure. — **Myrtenaloxim** $C_{10}H_{14}$: NOH, schmilzt bei 71—72°. — **Myrtenalsemicarbazon** $C_{10}H_{14}$: $NNHCONH_2$ schmilzt bei 230°.

Myrtensäure $C_{10}H_{14}O_2$

CH
H_2C CH_2
$H_3C-C-CH_3$
HC CH
C
|
COOH

Schmelzp. 54°, Siedep.$_9$ = 148°; durch Verseifen des Myrtensäurenitrils mit alkoholischer Kalilauge[4]). — **Myrtensäuremethylester** $C_9H_{13}CO \cdot OCH_3$, Siedep.$_9$ = 99°, d_{20} = 1,022, n_D = 1,48616; aus myrtensaurem Silber und Jodmethyl.

Myrtensäurenitril $C_{10}H_{13}N$, Siedep.$_{10}$ = 100—102°, d_{20} = 0,967, n_D = 1,49192, α_D = +44° 30′ (100 mm-Rohr); aus Myrtenaloxim beim Kochen mit Essigsäureanhydrid[4]).

[1]) Kondakow u. Skworzow, Chem.-Ztg. **26**, 720 [1902]; Journ. f. prakt. Chemie II, **67**, 574 [1903]; II, **69**, 176 [1904].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **314**, 166 [1900].
[3]) v. Soden u. Elze, Chem.-Ztg. **29**, 1031 [1905].
[4]) Semmler u. Bartelt, Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1366 [1907].

Dihydromyrtensäure $C_{10}H_{16}O_2$

```
          CH

  H2C           CH2
     | H3C-C-CH3
  HC            CH2

          CH
          |
          COOH
```

$Siedep._8 = 142—144°$, $d_{20} = 1,049$, $n_D = 1,48519$; aus Myrtensäure mittels Na und Amylalkohol[1]).

Optisch aktive Pinsäure $C_9H_{14}O_4$

```
          CH

  H2C           CH2
     | H3C-C-CH3
  HC            COOH

          COOH
```

$Siedep._{10} = 212—216°$; entsteht durch Oxydation des Myrtenols mittels Kaliumpermanganatlösung. — **Pinsäuredimethylester** $C_{11}H_{18}O_4$, $Siedep._{10} = 121—124°$, $d_{20} = 1,0582$, $n_D = 1,44962$, $\alpha_D = +13° 50'$ (100 mm-Rohr). — **Pinsäurediäthylester** $C_{13}H_{22}O_4$, $Siedep._{10} = 142—146°$, $d_{20} = 1,0104$, $n_D = 1,44962$, $\alpha_D = +8°$ (100 mm-Rohr)[1]).

Myrtenyläthyläther $C_{10}H_{15}O \cdot C_2H_5$, $Siedep._{10} = 80—85°$, $d_{20} = 0,899$, $n_D = 1,4725$; als Nebenprodukt bei der Reduktion des Myrtenylchlorids mittels Na und Alkohol[1]).

Myrtenylphenylurethan $C_{10}H_{15}O \cdot CONHC_6H_5$, Öl, aus Myrtenol und Carbanil[1]).

Myrtenylformiat $C_{10}H_{15}O \cdot COH$, $Siedep._{10} = 93—97°$, $d_{20} = 1,009$, $n_D = 1,47936$; aus Myrtenol und Ameisensäure unter Erwärmen während kurzer Zeit auf dem Wasserbade[1]).

Myrtenylacetat $C_{10}H_{15}O \cdot COCH_3$, $Siedep._9 = 105—107°$, $d_{20} = 0,9865$, $n_D = 1,47838$; durch Kochen von Myrtenol mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen von Myrtenol mit Eisessig im Rohr auf 120° während 2 Stunden[1]). Es findet sich, wie eingangs erwähnt, als Bestandteil des Myrtenöls.

Myrtenylphtalestersäure $C_{10}H_{15}O \cdot COC_6H_4COOH$, Schmelzp. 114—115°, $[\alpha]_D = +21° 36'$ (alkoholische Lösung); wird erhalten durch Erwärmen gleicher Mengen Phtalsäureanhydrid, Benzol und Myrtenol auf dem Wasserbade während 2—3 Stunden[1]). Da sich die Phtalestersäure in reinem Zustande abscheiden läßt, ist ihre Gewinnung ein Weg zur Reindarstellung des Myrtenols. Man setzt der wässerigen Lösung der Säure starke Kalilauge zu und destilliert das freiwerdende Myrtenol mit Wasserdämpfen ab.

Sabinol = 1-Methen-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexenol-2.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

```
     H3C   CH3
        \ /
        CH
        |
        C
   H2C     CH2
   HC      CHOH
        \ /
        C
        ||
        CH2
```

[1]) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1366 [1907].

Vorkommen: Im Sadebaumöl[1]) (*Juniperus sabina* L.) sowie wahrscheinlich im Zypressenöl[2]) (*Cupressus sempervirens* L.).

Eigenschaften: Siedep. 208—212°, $d_{20} = 0,9432$, $n_D = 1,488$, optisch aktiv (rechtsdrehend).

Verhalten des Sabinols im Organismus: Der Alkohol erscheint im Harn[3]) in Form der **Sabinolglykuronsäure,** die nicht krystallisiert erhalten werden konnte; das Spaltungsprodukt derselben ist p-Cymol.

Derivate: Tanacetylalkohol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. diesen) entsteht bei der Reduktion des Sabinols mittels Na und Amylalkohol[4]).

Bei der Einwirkung von HCl auf das Sabinol entsteht kein einheitliches Chlorid, sondern Verbindungen von verschiedenem Cl-Gehalt, von denen einige unter Abgabe von HCl in Cymol übergehen[5]).

Beim Schütteln von Sabinol mit 3—5 proz. Schwefelsäure gibt Sabinol leicht ein **Glykol** $C_{10}H_{18}O_2$, Siedep.$_{30}$ = 175°, das zu einem **Erythrit** $C_{10}H_{20}O_4$, Schmelzp. 166°, oxydiert wurde[6]).

Sabinolglycerin $C_{10}H_{18}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C   CH2
HC\  /CHOH
   COH
   |
   CH2OH
```

Schmelzp. 152—153°; wurde durch Oxydation des Sabinols mittels Kaliumpermanganat dargestellt[4]). Durch Wasserabspaltung und Ringsprengung mittels verdünnter Säuren entsteht aus ihm

Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$, Siedep. 244°, $d_{20} = 0,972$, $n_D = 1,521$.

α-Tanacetondicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C   CH2
HC\   COOH
   COOH
```

Schmelzp. 140°; durch Oxydation des Sabinolglycerins oder auch direkt bei heftigerer Oxydation des Sabinols mittels Kaliumpermanganat[4]). — Das **α-Tanacetondicarbonsäureanhydrid** $C_9H_{12}O_3$, Schmelzp. 55°, Siedep.$_{16}$ = 171,5°, entsteht aus der Säure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. — Durch Erhitzen der Säure auf 200—240° spaltet sich CO_2 ab und so entstehen[7]) die

γ, δ-Isoktensäure $C_8H_{14}O_2$, Siedep. 229°, und das

Isoktolacton $C_8H_{14}O_2$, Siedep. 227—228°.

Sabinylacetat $C_{10}H_{15}O \cdot COCH_3$, Siedep. 222—224°; aus Sabinol und Essigsäureanhydrid. Es findet sich als Bestandteil des Sadebaum- und wahrscheinlich auch des Zypressenöls.

---

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 39.

[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 34.

[3]) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 593 [1901]; vgl. Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 251 [1903/04]. — Fromm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 243 [1904]. — Matzel, Inaug.-Diss., Halle 1905.

[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1461 [1900].

[5]) Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2025 [1898]; **33**, 1208 [1900].

[6]) Wallach, Nachrichten d. Königl. Ges. d. Wiss. Göttingen **1908**, 8. Februar.

[7]) Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2031 [1898]; **33**, 1204 [1900].

Kessylalkohol.

Mol.-Gewicht 224.
Zusammensetzung: 75,00% C, 10,71% H.

$C_{14}H_{24}O_2$.

Vorkommen: Im Öl der japanischen Baldrianwurzel[1]) (*Valeriana officinalis* L. var. *angustifolia* Miqu.) in freiem Zustande wie als Acetat.

Eigenschaften: Schmelzp. 85°, Siedep.$_{11}$ = 155—156°, Siedep. 300—302°, $\alpha_D = -3° 39'$ (10 proz. alkoholische Lösung im 100 mm-Rohr), rhombisch.

Derivate: **Kessylketon** $C_{14}H_{22}O_2$, Schmelzp. 104—105°, Siedep.$_{11}$ = 162—163°, Siedep. 305—307°; durch Oxydation des Alkohols mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Aus ihm konnte durch Reduktion der Kessylalkohol nicht wiedergewonnen werden, so daß das Keton nicht dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome haben kann wie der Alkohol.

Kessylacetat $C_{14}H_{23}O_2 \cdot COCH_3$, Siedep.$_{15-16}$ = 178—179°, Siedep. ca. 300 unter Zersetzung, $\alpha_D = -70° 6'$ (100 mm-Rohr); aus Kessylalkohol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es findet sich, wie oben erwähnt, im Baldrianwurzelöl.

II. Sesquiterpenalkohole.

Nerolidol.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im Orangenblütenöl[2]) sowohl in freiem wie in verestertem Zustande.

Eigenschaften: Siedep.$_{25}$ = 164—165°, Siedep. 276 — 277°, d = 0,880, $\alpha_D = +13° 32'$.

Derivate: Das **Nerolidolacetat**, aus Nerolidol und Essigsäureanhydrid, bildet sich bei der Veresterung nur in ca. 50% Ausbeute, während das Essigsäureanhydrid gleichzeitig wasserabspaltend auf den Alkohol unter Bildung eines **Sesquiterpens** $C_{15}H_{24}$ wirkt. — Das Nerolidol ist wahrscheinlich acyclisch.

Farnesol.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Aus den ätherischen Blütenölen der Linden und Akazienarten sowie im Moschuskörneröl[3]) konnte ein Sesquiterpenalkohol isoliert werden, der wahrscheinlich mit einem aus dem Rosenöl[4]) gewonnenen identisch ist.

Eigenschaften: Siedep.$_4$ = 149°, Siedep.$_{10}$ = 160°, $d_{15} = 0,894$, $d_{18} = 0,885$, $n_D = 1,488$, Pol. ∓ 0, dünnflüssiges Öl.

Derivate: **Farnesoltetrabromid** $C_{15}H_{26}OBr_4$, aus Farnesol und Brom.

Farnesal $C_{15}H_{24}O$, durch Oxydation des Alkohols erhalten, liefert ein bei 133—135° schmelzendes **Semicarbazon** $C_{15}H_{24} : NNHCONH_2$. — Das Farnesol ist wahrscheinlich acyclisch.

Santalole.

Mol.-Gewicht 220.
Zusammensetzung: 81,82% C, 10,91% H.

$C_{15}H_{24}O$.

Vorkommen: Im ostindischen Sandelholzöl[5]) (*Santalum album* L.).

---

[1]) Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 483 [1890].
[2]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie II, **66**, 503 [1902].
[3]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 149 603; Chem. Centralbl. **1904**, I, 975.
[4]) v. Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1094 [1904].
[5]) Chapoteaut, Bulletin de la Soc. chim. II, **37**, 303 [1882].

Eigenschaften: Das aus dem Rohöl nach dem Phtalsäureanhydridverfahren gewonnene Alkoholgemisch zeigt: $Siedep._{10} = 161—168°$, $d_{20} = 0,973$, $n_D = 1,50974$, $\alpha_D = —21°$ (100 mm-Rohr). Für die durch fraktionierte Destillation möglichst getrennten Alkohole wurde gefunden:

α-Santalol[1]): Siedep. 301—302°, $Siedep._8 = 155°$, $d_{15} = 0,977$, $\alpha_D = +2°$.
β-Santalol[2]): Siedep. 309—310°, $Siedep._{14} = 170—171°$, $d_0 = 0,9868$, $\alpha_D = —56°$.

Letzteres ist in geringerer Menge vorhanden.

Verhalten des Santatols im Organismus: Das Santalol erscheint nach der Verfütterung im Harn in Form einer **gepaarten Glykuronsäure,** die nach der Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 100° in Form ihres Kaliumsalzes der Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_9$ bzw. $C_{16}H_{24}O_9$ entspricht. Es ist demnach eine Abspaltung von C_5H_6 aus dem Santalolmolekül eingetreten unter Bildung eines Terpenalkohols $HO \cdot C_9H_{14} \cdot CH_3$, der an der Paarung mit der Glykuronsäure teilgenommen hat nach eingetretener Oxydation der CH_3- zur COOH-Gruppe[3]).

Derivate: Das „Santalol" ist ein Gemisch eines tricyclischen Alkohols (α-Santalol) mit einem bicyclischen Alkohol (β-Santalol), die im übrigen möglicherweise bis auf eine Kohlenstoffbindung völlig gleiche Struktur haben. Da diese Alkohole bei den mit dem „Santalol" angestellten Versuchen nicht getrennt wurden, sind alle Derivate, bei denen die Angabe der Anzahl der Ringe in ihrer Benennung fehlt, als Gemisch von bicyclischen und tricyclischen Verbindungen anzusehen.

d-Santalal $C_{15}H_{22}O$, $Siedep._{10} = 152—155°$, $d_{20} = 0,995$, $n_D = 1,51066$, $\alpha_D = +13°$ bis +14°; entsteht bei der Oxydation des „Santalols" mittels Chromsäure[4]). — **Santalalsemicarbazon** $C_{15}H_{22} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 230° (aus Methylalkohol). — **Santalaloxim** schmilzt bei 104—105°, $Siedep._{10} = 182—185°$.

l-Santalal $C_{15}H_{22}O$ ist in geringer Menge neben dem d-Santalal in dem Oxydationsprodukt des „Santalols" mit Chromsäure enthalten[5]).

Santalsäurenitril $C_{15}H_{21}N$, $Siedep._9 = 162—166°$, $d_{20} = 0,990$, $n_D = 1,5033$, $\alpha_D = +14°$ (100 mm-Rohr); durch Wasserabspaltung beim Kochen des d-Santalaloxims mit Essigsäureanhydrid.

Santalsäure $C_{15}H_{22}O_2$, $Siedep._9 = 192—195°$; entsteht durch Verseifung eben erwähnten Nitrils.

Santalsäuremethylester $C_{15}H_{21}O \cdot OCH_3$, $Siedep._{10} = 160—164°$, $d_{20} = 1,002$, $n_D =$ 1,49097; aus dem Silbersalz der Santalsäure mittels Jodmethyl.

Dioxydihydrosantalol (Santalolglycerin) $C_{15}H_{26}O_3$, $Siedep._{10} = 215—220°$; durch gemäßigte Oxydation des „Santalols" mittels Kaliumpermanganat.

Santalylchlorid $C_{15}H_{23}Cl$, $Siedep._{10} = 147—155°$, $d_{20} = 1,0398$; aus „Santalol" und Phosphorpentachlorid.

γ-Santalen $C_{15}H_{24}$, $Siedep._{9—10} = 118—120°$, $d_{20} = 0,9355$, $n_D = 1,5042$; wurde durch Reduktion des Santalylchlorids mittels Na und Alkohol erhalten.

Tricycloeksantalal $C_{11}H_{16}O$, $Siedep._{10} = 110—111°$, $d_{15} = 0,9846$, $n_D = 1,48905$, $\alpha_D = +11° 30'$ (100 mm-Rohr); entsteht bei der Oxydation des „Santalols" in benzolischer Lösung mit Ozon und Zersetzung des gebildeten Ozonids durch Wasserdampf. — Das **Semicarbazon des Tricycloeksantalals** $C_{11}H_{16} : NNHCONH_2$ zeigt Schmelzp. ca. 156°. — Das **Oxim des Tricycloeksantalals** $C_{11}H_{16} : NOH$ hat $Siedep._9 = 149—151°$, $d_{15} = 1,024$, $n_D = 1,5097$, $\alpha_D = +6° 30'$ (100 mm-Rohr).

Tricycloeksantalsäurenitril $C_{11}H_{15}N$, $Siedep._{10} = 124—128°$, $d_{15} = 0,9904$, $n_D = 1,48809$, $\alpha_D = +14° 15'$ (100 mm-Rohr); aus eben erwähntem Oxim durch $^1/_2$ stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Tricycloeksantalylamin $C_{11}H_{17} \cdot NH_2$, $Siedep._8 = 110—112°$, $d_{15} = 0,9409$, $n_D = 1,4915$; aus dem Nitril durch Reduktion mittels Na und Alkohol.

[1]) v. Soden, Archiv d. Pharmazie **238**, 353 [1900].
[2]) Guerbet, Compt. rend. **130**, 1324 [1900].
[3]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 445 [1902]; vgl. W. Caro, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46** [1901].
[4]) Semmler u. Bode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1124 [1907].
[5]) Sämtliche von jetzt ab besprochene Derivate des Santalols sind angegeben in den Arbeiten von Semmler u. Bode, a. a. O.; Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1488 [1908].

Tricycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, Schmelzp. ca. 68°, Siedep.$_{9,5}$ = 163—165°, d_{15} = 1,0482, n_D = 1,49383, α_D = +7° (50 proz. alkoholische Lösung); entsteht bei der Oxydation des „Santalols" mittels Kaliumpermanganat oder als Nebenprodukt bei der Behandlung des „Santalols" mit Ozon neben dem Eksantalol. — Das **Amid der Tricycloeksantalsäure** $C_{10}H_{15}CO \cdot NH_2$, Schmelzp. 106°, bildet sich beim Erhitzen des Ammoniumsalzes in der Bombe auf ca. 180°.

Tricycloeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2$, Siedep.$_9$ = 124,5—126°, d_{20} = 1,014, n_D = 1,47838, α_D = +3° 30′ (100 mm-Rohr).

Tricycloeksantalol $C_{11}H_{18}O$, Siedep.$_{10}$ = 129—131°, d_{18} = 0,989, n_D = 1,4962, α_D = +7° (100 mm-Rohr); durch Reduktion des soeben erwähnten Esters oder des Eksantalals mittels Na und Alkohol zu erhalten.

Bicycloeksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$, Schmelzp. ca. 64°, Siedep.$_{10,5}$ = 168—169°, d_{25} = 1,058, n_D = 1,50327, $[\alpha]_D$ = —41,81° (in alkoholischer Lösung); entsteht bei der Verseifung des Hydrochlor-eksantalsäuremethylesters mittels 10 proz. alkoholischer Kalilauge.

Bicycloeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2$, Siedep.$_9$ = 125—128°, d_{20} = 1,0191, n_D = 1,48809, α_D = —27° (100 mm-Rohr); aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl.

Hydrochlor-eksantalsäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2 \cdot HCl$, Siedep.$_{9-10}$ = 154—156°, d_{20} = 1,101, n_D = 1,496, α_D = +17° (100 mm-Rohr).

Bicycloeksantalol $C_{11}H_{18}O$, Siedep.$_9$ = 130—134°, d_{20} = 0,9791, n_D = 1,50051, α_D = —22° (100 mm-Rohr); durch Reduktion des Bicycloeksantalsäuremethylesters mittels Na und Alkohol.

Dihydroeksantalsäure $C_{11}H_{18}O_2$, Schmelzp. 58° (unscharf), Siedep.$_{10}$ = 166—169°; entsteht bei der Reduktion der Hydrochlortricycloeksantalsäure mittels Na und Alkohol.

Dihydroeksantalsäuremethylester $C_{12}H_{20}O_2$, Siedep.$_9$ = 127—132°, d_{20} = 1,009, n_D = 1,48131; aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl.

Dihydroeksantalol $C_{11}H_{20}O$, Siedep.$_{10}$ = 134—136°, d_{20} = 0,9724, d_{15} = 0,9692, n_D = 1,49192; durch Reduktion des Dihydroeksantalsäuremethylesters oder des Hydrochlor-eksantalsäuremethylesters mittels Na und Alkohol.

Dihydroeksantalylchlorid $C_{10}H_{17} \cdot CH_2Cl$, Siedep.$_{10}$ = 120—123°, d_{15} = 0,9949, n_D = 1,48519; aus dem Dihydroeksantalol und Phosphorpentachlorid.

Nortricycloeksantalan $C_{10}H_{16}$, Siedep.$_{767}$ = 183,5°, Siedep.$_9$ = 57—59°, d_{20} = 0,885, n_D = 1,46856, α_D = —11° (100 mm-Rohr); bildet sich bei der Zersetzung des Santalolozonids im Vakuum.

Norbicycloeksantalan $C_{10}H_{16}$, Siedep.$_{760}$ = 186—189°, Siedep.$_9$ = 62—64°, d_{20} = 0,8827, n_D = 1,4779, α_D = —19°; Nortricycloeksantalan und HCl und Verseifen des entstehenden HCl-Anlagerungsproduktes.

Bicycloeksantalan $C_{11}H_{18}$, Siedep.$_{10}$ = 72—74°, d_{20} = 0,871, n_D = 1,4771; aus Tricycloeksantalol und PCl_5 und Reduktion des hierbei entstehenden bicyclischen Chlorids.

Dihydrobicycloeksantalan $C_{11}H_{20}$, Siedep.$_{10}$ = 75—77°, Siedep.$_{768}$ = 204°, d_{15} = 0,8705, n_D = 1,47151; aus dem Dihydroeksantalylchlorid durch Reduktion mittels Na und Alkohol.

Wird „Santalol" in der Bombe mit alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang auf 160° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt ein

Alkohol $C_{11}H_{18}O$, Siedep.$_{10}$ = ca. 127—135°, d_{20} = 0,9738, n_D = 1,495, α_D = —21° 30′ (100 mm-Rohr). — Das **Acetat des Alkohols** zeigt Siedep.$_{12}$ = 142—148°, d_{20} = 0,987, n_D = 1,47642.

Allophansäureester des Santalols („Allosan"), Schmelzp. 161°, ist das einzige feste Derivat des Santalols; es soll in der Therapie Verwendung finden[1]).

Ester des Santalols[2]) wie das **Stearinat, Isovalerianat, Oleinat** usw. sind aus den betreffenden Säurechloriden und Santalol dargestellt worden. Sie haben nicht mehr die dem Sandelholzöl eigenen unangenehmen Geschmack- und Reizwirkungen, so daß sie an Stelle desselben Verwendung in der Therapie finden sollen.

---

[1]) Pharmaz. Ztg. **53**, 582; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1460.
[2]) Chemische Fabrik v. Heyden, Akt.-Ges., Patent Kl. 12o Nr. **182 627**.

Amyrole.

$C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen usw.: Im westindischen Sandelholzöl[1]) (*Amyris* spec.) kommt ein Alkoholgemisch verestert vor, das sich nach der Verseifung durch fraktionierte Destillation trennen läßt[2]). Der höher siedende Alkohol der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ hat Siedep. 229°, $d_{15} = 0,987$, $\alpha_D = +36°$ (100 mm-Rohr).

Betulol.

Mol.-Gewicht 220.
Zusammensetzung: 81,82% C, 10,91% H.

$C_{15}H_{24}O$.

Vorkommen usw.: Im Birkenknospenöl[3]) (*Betula lenta* L.) findet sich ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$ sowohl in freiem Zustande wie verestert vor; er zeigt: $Siedep._{743} = 284—288°$, $Siedep._4 = 138$ bis 140°, $d_{15} = 0,975$, $n_D =$ ca. 1,50179, $\alpha_D = -35°$. — Das **Acetat** hat: $Siedep._4 = 142$ bis 144°, $d_{15} = 0,986$.

Cedrol.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetsung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im Cedernholzöl[4]) (*Juniperus virginiana* L.) und im Zypressenöl[5]) (*Cupressus sempervirens* L.).

Eigenschaften: Schmelzp. 85—86° (aus verdünntem Alkohol), Siedep. 291—294°, $Siedep._8 = 157—160°$.

Derivate: „Cedren" $C_{15}H_{24}$, Siedep. 263,5—264°, $d_{15} = 0,9366$, $n_D = 1,49817$, $\alpha_D = -85° 32'$ (aus Cedrol), $\alpha_D = +94° 3'$ (aus Zypressencampher); bildet sich sehr leicht durch Wasserabspaltung aus dem Cedrol, das deshalb wahrscheinlich eine tertiäre Alkoholgruppe hat. Es ist nicht identisch mit dem natürlich vorkommenden eigentlichen Cedren.

Cedrylacetat $C_{17}H_{28}O_2$, $Siedep._8 = 157—160°$; entsteht beim Erhitzen von Cedrol mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° in schlechter Ausbeute.

Cubebencampher.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im Cubebenöl[6]) (*Piper cubeba* L.), das längere Zeit an der Luft gestanden hat, scheidet sich der Cubebencampher ab: Schmelzp. 68—70°, Siedep. 248°, linksdrehend. Er spaltet leicht Wasser ab; ev. ist er tricyclisch.

---

[1]) Dulière, Journ. Pharm. Chim. VI, **7**, 553 (1898). — Deussen, Archiv d. Pharmazie **238**, 149 [1900]; **240**, 288 [1902].

[2]) v. Soden, Pharmaz. Ztg. **45**, 229 (1900]. — v. Soden u. Rojahn, Pharmaz. Ztg. **45**, 878 [1900].

[3]) v. Soden u. Elze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1636 [1905].

[4]) Walter, Annalen d. Chemie **39**, 247 [1841]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1895**, 19; Oktober **1897**, 12. — Rousset, Bulletin de la Soc. chim. III, **17**, 485 [1897].

[5]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 12; **1904**, 20.

[6]) Schmidt, Archiv d. Pharmazie **191**, 23 [1870]; Zeitschr. f. Chemie **1870**, 190; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 188 [1877].

Ledumcampher.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im Sumpfporsch[1]) (*Ledum palustre*) wurde schon frühzeitig[2]) ein Stearopten beobachtet, dessen weitere Untersuchungen[3]) die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$, Schmelzp. 104°, Siedep. 281°, ermittelten. Der Alkohol ist ev. tricyclisch.

Leden $C_{15}H_{24}$, Siedep.$_{752}$ = 264°, d_{19} = 0,9237; entsteht aus dem Alkohol durch Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid.

Fester Patschulialkohol (Patschulicampher).

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im Patschuliöl[4]) (*Pogostemon patchouli* Pellet.).

Eigenschaften: Schmelzp. 56°, Siedep. 266—271° (unter Zersetzung), $d_{70,5\,4}$ = 0,9945.

Derivate: Patschulen $C_{15}H_{24}$, Siedep. 254—256°, d_{23} = 0,939, n_D = 1,50094; aus Patschulialkohol mit Kaliumbisulfat[5]). — Der Alkohol ist ev. tertiärer Natur. Neben ihm findet sich im Patschuliöl eine **flüssige Modifikation,** die in dasselbe Patschulen bei der Wasserabspaltung übergeht.

Atraktylol.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im Wurzelöl von *Atractylis ovata* Thunb[6]).

Eigenschaften: Schmelzp. 59°, Siedep.$_{760}$ = 290—292°, Siedep.$_{15}$ = 162°, n_D = 1,51029 bis 1,51101, inaktiv; er riecht sehr intensiv nach Maiglöckchen.

Derivate: Atraktylen $C_{15}H_{24}$, Siedep. ca. 260—263°, Siedep.$_{10}$ = 125—133°, d_{15} = 0,9147 bis 0,9184, n_D = 1,50938—1,51020; durch Wasserabspaltung aus dem Atraktylol oder aus Verbindungen der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}Cl$ und $C_{15}H_{26}Cl_2$, die entstehen, wenn Atraktylol mit Salzsäuregas behandelt wird.

Guajol.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$C_{15}H_{26}O$.

Vorkommen: Im ätherischen Öl aus den Hölzern von *Guajacum officinale, Guajacum sanctum, Bulnesia Sarmienti* Lor.[7]), *Gonystylus Miquelianus* F. und B.[8]).

---

[1]) Schaer u. Wyß, Archiv d. Pharmazie III, **6**, 316; Jahresberichte d. Chemie **1875**, 497.

[2]) Rauchfuß, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **3**, 189 [1796].

[3]) Hjelt u. Collan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2500 [1882]. — Rizza, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2311 [1883]; **20**, Ref. 562 [1887]. — Lomidse, Chem.-Ztg., Repertorium **24**, 284 [1903].

[4]) Gal, Compt. rend. **68**, 406 [1869]; Annalen d. Chemie **150**, 374 [1869]. — Gadamer, Archiv d. Pharmazie **241**, 22 [1903]. — v. Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3353 [1904].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **271**, 299 [1892]; **279**, 394 [1894]; vgl. Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 74.

[6]) Ueno, Journ. Pharm. Soc. of Japan **129**, 1074. — Gadamer u. Amenomija, Archiv d. Pharmazie **241**, 22 [1903].

[7]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1892**, 42; **1893**, 33. — Merk, Chem.-Ztg., Repertorium **17**, 31 [1893]; Bericht der Firma Heinrich Haensel, Pirna, Oktober **1908**.

[8]) Eyken, Chem. Centralbl. **1906**, I, 842.

Eigenschaften: Schmelzp. 91°, Siedep. 288°, $[\alpha]_{D_{20}} = -29,8°$ bzw. $[\alpha]_{D_{15}} = +30°$. Die Esterifikationskonstante (0,00068) deutet auf tertiäre Natur des Guajols hin[1]).

Derivate: **Dihydroguajen** $C_{15}H_{26}$, $Siedep._{11} = 122°$, $d_{0\,4} = 0,9089$, $d_{25\,4} = 0,8914$, $n_{D_{20,2}} = 1,49317$, $[\alpha]_{D_{18,5}} = -26,65°$; durch 2stündiges Erhitzen von Guajol mit Zinkstaub im Rohr auf 220°.

Guajen $C_{15}H_{24}$, $Siedep._{13} = 124-128°$, $d_{20} = 0,910$, $n_D = 1,50114$; aus Guajol mit Chlorzink auf 140° erhitzt. Durch Wasserabspaltung mittels Kaliumbisulfat wird aus dem Guajol ein dem soeben beschriebenen Guajen ähnliches erhalten, ferner auch bei der Zersetzung des Guajylxanthogensäuremethylesters.

Guajolmethyläther $C_{15}H_{25}O \cdot CH_3$, Siedep. 141—143°, leichtlöslich in Äther und in Alkohol, $d_{0\,4} = 0,9513$, $d_{25\,4} = 0,9332$, $n_{D_{18,5}} = 1,48963$, $[\alpha]_{D_{20}} = -31,81°$; aus der Kaliumverbindung des Guajols und Jodmethyl.

Guajolnatrium reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung des Salzes $C_{15}H_{25}OCSSNa$, das beim Erwärmen mit Jodmethyl **Guajylxanthogensäuremethylester** gibt, der aber sofort in Guajen, COS und CH_3SH zerfällt (Gandurin).

Guajylacetat $C_{15}H_{25}O \cdot COCH_3$, $Siedep._{10} = 155°$; entsteht aus Guajol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (Schimmel & Co.).

Maticocampher.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$$C_{15}H_{26}O.$$

Vorkommen usw.: Im Maticoblätteröl[2]) (*Piper angustifolium* Ruiz. et Pav.) findet sich ein optisch aktiver Sesquiterpenalkohol vom Schmelzp. 94°. Aus ihm wurde durch Wasserabspaltung mittels 50proz. Schwefelsäure ein **Sesquiterpen** $C_{15}H_{24}$ gewonnen.

Sesquiterpenalkohol aus *Eucalyptus globulus*-Öl.

Mol.-Gewicht 222.
Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H.

$$C_{15}H_{26}O.$$

Vorkommen usw.: Im Blätteröl von *Eucalyptus globulus* Labill. findet sich ein Alkohol vom Schmelzp. 88,5°, $Siedep._{755} = 283°$, $[\alpha]_D = -35°\,29'$ (in 12proz. Chloroformlösung). — Durch Wasserabspaltung entstehen aus dem Alkohol zwei Sesquiterpene von entgegengesetzter optischer Drehung.

Turmerol.

$$C_{19}H_{28}O \text{ oder } C_{13}H_{18}O.$$

Vorkommen usw.: Im Curcumaöl[3]) (*Curcuma longa* L.) ist ein Alkohol $C_{19}H_{28}O$ oder $C_{13}H_{18}O$ aufgefunden worden vom $Siedep._{60} =$ ca. 193—198°, Siedep. 285—290°, $d_{17} = 0,9016$, $[\alpha]_D = +33,52°$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Turmerol Terephtalsäure, mittels Chromsäure[4]) werden Valerian- und Capronsäure erhalten.

---

[1]) Gandurin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4359 [1908].

[2]) Flückiger u. Kügler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2841 [1883]. — Traube, Zeitschr. f. Krystallographie **22**, 47 [1893].

[3]) Jackson u. Menke, Amer. Chem. Journ. **4**, 368 [1882]; **6**, 81 [1884]; Pharmaz. Journ. London III, **13**, 839 [1883]; vgl. Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4909 [1907[.

[4]) Ivanow-Gajewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1102 [1872].

Alkohol $C_{20}H_{32}O$ aus *Erythroxylon monogynum* Roxb.

Mol.-Gewicht 288.
Zusammensetzung: 83,33% C, 11,11% H.

Vorkommen usw.: Im ätherischen Öl des Holzes von *Erythroxylon monogynum* Roxb. wurde ein **Alkohol** $C_{20}H_{32}O$, Schmelzp. 117—118°, Siedep.$_8$ = ca. 212—216°, $\alpha_D = +32° 28'$ (13 proz. Chloroformlösung), aufgefunden, dessen **Acetat** $C_{20}H_{31}O \cdot COCH_3$, Schmelzp. 72—73°, durch Veresterung glatt entstand.

C. Aldehyde der Terpenreihe.

Citronellal = Dimethyl-2, 6-okten-2-al-8.

Mol.-Gewicht 154.
Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
H3C   CH2              H3C   CH3
   \ //                   \ /
    C                      C
    |                      ||
   CH2                     CH
OHC  \CH2      und    OHC  \CH2
 |    |                |    |
H2C\ /CH2             H2C\ /CH2
    CH                     CH
    |                      |
    CH3                    CH3
```

Vorkommen: Im Citronellöl[1]) (*Andropogon nardus* L.), Lemongrasöl[2]) (*Andropogon citratus* D. C.), Citronenöl[2]) (*Citrus Limonum* Risso), im Java „Lemon olie"[3]), in Eucalyptusölen[4]), im Melissenöl[5]) (*Melissa officinalis* L.), im Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees[6]).

Darstellung: Durch Oxydation des Citronellols mittels Bichromat und Schwefelsäure läßt sich Citronellal gewinnen[7]).

Eigenschaften: Siedep. 203—204°, Siedep.$_{14}$ = 89—91°, $d_{17,5} = 0,8554$, $n_D = 1,4461$, optisch aktiv $[\alpha]_D = +12,89°$ bzw. $\alpha_D = -3°$.

Derivate: Citronellol $C_{10}H_{20}O$, Siedep. 225—230°; entsteht durch Reduktion des Citronellals mittels Natriumamalgam in Eisessiglösung[8]) oder in fast neutraler Lösung[9]).

Beim Hinzufügen von Brom zu einer Lösung des Citronellals tritt bis nach Aufnahme von 2 Atomen Br Entfärbung ein; eine einheitliche Verbindung konnte jedoch nicht isoliert werden[10]).

Citronellalozonid $C_{10}H_{18}O_5$ wurde beim Einleiten von Ozon in Citronellal[11]) erhalten. Es gibt durch Schütteln einer ätherischen Lösung mit Natriumbicarbonatlösung 1 Atom

---

1) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 7 [1872]. — Wright, Pharmaz. Journ. London III, **5**, 233 [1875]. — Kremers, Chem. Centralbl. **1888**, 898. — Dodge, Amer. Journ. Pharmaz. **11**, 456 [1889]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 209 [1891].

2) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17.

3) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1903**, 21.

4) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1888**, 19; **1901**, 30; Oktober **1888**, 16; **1893**, 17; **1907**, 37.

5) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 58. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 208 [1891].

6) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 87. — Charabot u. Laloue, Compt. rend. **146**, 349 [1908].

7) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 33 [1897].

8) Dodge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 175 [1890].

9) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 906 [1896].

10) Dodge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 175 [1890]. — Kremers, Amer. Chem. Journ. **14**, 203 [1892].

11) Harries u. seine Schüler, Annalen d. Chemie **343**, 350 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2187 [1908].

Sauerstoff ab unter Bildung des normalen **Ozonids** $C_{10}H_{18}O_4$. Leitet man in Citronellal, das in CCl_4 gelöst ist, Ozon ein, so erhält man mehr Sauerstoff enthaltende Verbindungen, die wahrscheinlich Gemische von Mono- und Diozoniden darstellen. Aus den Spaltungsprodukten der Ozonide schließt Harries auf das gleichzeitige Vorkommen der Citronellale von der Limonen- und Terpinolenform, wie es oben in den beiden für Citronellal angegebenen Formeln zum Ausdruck kommt.

Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH2
HOOC  \CH2
 |
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 257°, Siedep.$_{10}$ = 143,5°, d_{20} = 0,9308, n_D = 1,4545; aus Citronellal mit ammoniakalischem Silberoxyd [1]) oder durch Verseifen des Citronellsäurenitrils [2]).

Dihydroxycitronellsäure $C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$, farbloser Sirup, der bei gemäßigter Oxydation des Citronellals mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung entsteht [3]).

β-Methyladipinsäure $C_7H_{12}O_4$ = HOOC · CH_2 · CH_2 · CH(CH_3) · CH_2 · COOH, Schmelzp. 82—83°, optisch aktiv; durch folgeweise Oxydation des Citronellals mittels Kaliumpermanganat und Chromsäure [4]).

Isopulegol $C_{10}H_{18}O$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
HOHC/  \CH2
 |
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{13}$ = 91°, $d_{17,5}$ = 0,9154, n_D = 1,47292, optisch aktiv; entsteht bei der Invertierung des Citronellals durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Verseifen des hierbei entstehenden Isopulegylacetats [5]) oder durch Invertierung mittels Ameisensäure [6]). Bei der näheren Untersuchung des Reaktionsmechanismus konnte Semmler [7]) **enol-Citronellalacetat** $C_{12}H_{20}O_2$, Siedep.$_{10}$ = 110—115°, d_{20} = 0,902, n_D = 1,45762, $[\alpha]_D$ = —1°, als Zwischenprodukt isolieren.

Isopulegon $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
  OC/  \CH2
 |
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 208 [1891]. — Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 33 [1897].

2) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2255 [1893].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2257 [1893].

4) Semmler, a. a. O.; vgl. Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 908 [1896].

5) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 913 [1896]; **30**, 22 [1897], **32**, 825 [1899].

6) Barbier u. Léser, Compt. rend. **124**, 1308 [1897].

7) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2016 [1909].

Siedep.$_{12}$ = 90°, $d_{17,5}$ = 0,9213, n_D = 1,4690, optisch aktiv; ist das Oxydationsprodukt des Isopulegols mittels Chromsäure in Eisessiglösung[1]). Es entsteht ferner aus Hydrobrompulegon beim Kochen desselben mit basischem Bleinitrat und Methylalkohol 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade; das Reaktionsgemisch enthält zwei stereoisomere Isopulegone, die als α- und β-**Isopulegon** bezeichnet werden und sich durch den Schmelzpunkt sowie Löslichkeit einiger ihrer Derivate unterscheiden[2]).

Methylisopulegylalkohol $C_{11}H_{19}OH$, Siedep.$_{12}$ = 93—94°, d_{20} = 0,91085, $n_{D_{20}}$ = 1,46992, $[\alpha]_{D_{20}}$ = 19,54°; aus Isopulegon nach Grignard[3]).

Isopulegylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{10}$ = 104—105°; entsteht bei der Invertierung des Citronellals mittels Essigsäureanhydrid oder bei der Veresterung des Isopulegols.

Unter den Invertierungsprodukten des Citronellals wurden auch

Menthon $C_{10}H_{18}O$ (vgl. dasselbe) und

Menthoglykol $C_{10}H_{18}(OH)_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
HOHC/ \CH2
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 81—81,5°, Siedep.$_{10}$ = 144—145°, erhalten[4]).

Menthoglykolmonoacetat $C_{12}H_{22}O_3$, Siedep.$_{10}$ = 137—138°; durch Erhitzen des Glykols mit Essigsäureanhydrid während 8 Stunden auf ca. 100° erhalten. Bei der Wasserabspaltung aus diesem Molekül wurde Isopulegylacetat erhalten[4]).

Normale Bisulfitverbindung des Citronellals $C_{10}H_{18}O \cdot NaSO_3H$

```
H3C\                                        /OH
H2C//C · CH2 · CH2 · CH2 · CH · CH2 · C— H       ;
                           |              SO3Na
                           CH3
```

sie entsteht beim Schütteln von Citronellal mit einer von überschüssiger schwefliger Säure befreiten Bisulfitlösung. Aus ihr kann der Aldehyd durch Erwärmen mittels Alkalien oder Säuren regeneriert werden[5]); mit Phenylhydrazin usw. erhält man das Citronellalphenylhydrazon usw.

Hydrosulfonsäureverbindung des Citronellals $C_{10}H_{18}O \cdot NaSO_3H$

```
H3C
    \C · CH2 · CH2 · CH2 · CH · CH2 · CHO ;
H3C/ |                     |
   SO3Na                  CH3
```

durch Schütteln von Citronellal mit überschüssiger Natriumsulfitlösung, der die äquivalente Menge Natriumbicarbonat zugesetzt wurde, ferner aus der Dihydrosulfonsäureverbindung mit verdünnter Natronlauge[5]).

Dihydrosulfonsäureverbindung des Citronellals $C_{10}H_{18}O \cdot (NaSO_3H)_2$

```
H3C\                                   /OH
H3C  C · CH2 · CH2 · CH2 · CH · CH2 · C— H
     |                     |            SO3Na
   SO3Na                  CH3
```

durch Erwärmen von Citronellal mit Natriumbisulfitlösung, der etwas Natriumsulfit beigemischt wurde[5]). — Die Bisulfitverbindungen des Citrals und Citronellals dienen zur Trennung beider Aldehyde[6]).

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, a. a. O. — Barbier u. Léser, a. a. O.
[2]) Harries u. Roeder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3357 [1899].
[3]) Ebert, Zeitschr. d. Allgem. Österr. Apotheker-Vereins **46**, 545 [1908].
[4]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122**, 737 [1896]. — Barbier u. Léser, Compt. rend. **124**, 1308 [1897].
[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3306 [1898].
[6]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 812 [1899].

Citronellalbariumbisulfite $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot Ba(SO_3H)_2$ entstehen aus den entsprechenden Natriumbisulfiten durch Fällung mit Bariumchlorid. Sie werden zur Trennung von den entsprechenden Citralverbindungen benutzt[1]).

Citronellaloxim $C_{10}H_{18} : NOH$, Siedep.$_{14}$ = 135—136°, d_{20} = 0,9055, n_D = 1,4763; aus Citronellal und Hydroxylamin in neutraler Lösung[2]).

Citronellsäurenitril $C_{10}H_{17}N$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
   CH2
NC  \CH2
H2C\ /CH2
    CH
    |
   CH3
```

Siedep.$_{14}$ = 94°, d_{20} = 0,8645, n_D = 1,4545; durch Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid[2]). — Durch Verseifen des Nitrils entsteht die oben näher beschriebene **Citronellsäure** $C_{10}H_{18}O_2$.

Citronellsäureamid $C_{10}H_{17}ONH_2$, Schmelzp. 81,5—82,5°, schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw.; durch stufenweise Verseifung des Nitrils zur Säure, wobei die Umwandlung bis zum Amid in 5—6 Stunden bei Verwendung 15 proz. Lauge erreicht ist[3]).

Citronellisoxazolidin $C_{10}H_{19}ON$

```
      H3C   CH3
         \ /
       O—C
          |
HN\       CH
    HC/ \CH2  (?)
    H2C  /CH2
        CH
        |
       CH3
```

Siedep.$_{14}$ = 122—123°, d = 0,9736, n_D = 1,47877; entsteht bei der Invertierung des Citronellaloxims mit 40 proz. Schwefelsäure oder mittels konz. alkoholischer Salzsäure durch 45 Minuten währendes Kochen. — Das **Oxalat der Base** $(C_{10}H_{19}ON)_2 \cdot (COOH)_2$, Schmelzp. 136°. — Die **Benzoylverbindung der Base** $C_{10}H_{18}ON \cdot C_6H_5CO$, Schmelzp. 63°; entsteht durch Einwirkung von Pyridin auf ein Gemisch der Base und Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. — **Benzolsulfamin der Base** $C_{10}H_{18}ON \cdot C_6H_5SO_2$ hat Schmelzp. 146°. — **Nitrosoderivat der Base** $C_{10}H_{18}ON \cdot NO$, Schmelzp. 52°; aus dem oxalsauren Salz mit Natriumnitrit.

Base $C_{10}H_{21}ON$

```
         H3C   CH3
            \ /
            COH
             |
            CH
H2N · HC/ \CH2
      H2C\ /CH2
          CH
          |
         CH3
```

Siedep.$_{16}$ = 133—135°, d_{20} = 0,9412, n_D = 1,470; entsteht bei der Reduktion des Citronellisoxazolidins mittels Eisenfeile in schwach essigsaurer Lösung[4]) oder mit Na und Alko-

[1]) Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 1012 [1898]. — Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **21**, 77, 1026 [1899]; vgl. dagegen Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 812 [1899].

[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2255 [1893].

[3]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2899 [1898].

[4]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 926 [1896]. — Mahler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 484 [1903].

hol[1]). — Das **Acetat der Base** $C_{10}H_{21}ON \cdot C_2H_4O_2$, Schmelzp. 137°. — **Oxalat der Base** $(C_{10}H_{21}ON)_2 \cdot (COOH)_2$, sublimiert gegen 200°. — **Carbamat der Base** $(C_{10}H_{21}ON)_2 \cdot CO_2$, Schmelzp. 106°. — **Phenylthioharnstoff der Base** $C_{17}H_{26}OSN_2$, Schmelzp. 154°. — **Benzolsulfamin der Base** $C_{16}H_{25}O_3SN$, Schmelzp. 138°. — **Benzoylverbindung der Base** $C_{17}H_{25}O_2N$, Schmelzp. 164°.

Bei der Diazotierung der Base[2]) wurde oben besprochenes **Menthoglykol** $C_{10}H_{20}O_2$, Siedep.$_{15}$ = 146—150°, erhalten, womit die Konstitution der Base $C_{10}H_{21}ON$ bewiesen sein dürfte.

Base $C_{10}H_{19}N$

```
        H3C   CH2
            C
            |
           CH
H2N · HC      CH2
     H2C     CH2
           CH
            |
           CH3
```

Siedep.$_{19}$ = 110—112°, d_{20} = 0,888, n_D = 1,4769; bildet sich beim Kochen der Base $C_{10}H_{21}ON$ mit konz. Salzsäure unter Wasserabspaltung. — Das **Oxalat der Base** $(C_{10}H_{19}N)_2 \cdot (COOH)_2$, Schmelzp. 173—174°. — **Chloroplatinat der Base** $(C_{10}H_{19}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Schmelzp. 185°, Zersetzungsp. 203°. — **Pikrat der Base,** Schmelzp. 176° (unscharf). — **Phenylthioharnstoff der Base** $C_{10}H_{19}N \cdot C_6H_5NCS$, Schmelzp. 158°.

Citronellalphenylhydrazon $C_{10}H_{18} : NNHC_6H_5$, ölig; aus Citronellal und Phenylhydrazin[3]).

Citronellalsemicarbazon $C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$, Schmelzp. ca. 84° (optisch aktiv), Schmelzp. 96° (dl-Mod.); aus Citronellal und Semicarbazid[4]).

Citronellalthiosemicarbazon $C_{10}H_{18} : NNHCSNH_2$, Schmelzp. 54—55°; aus Citronellal und Thiosemicarbazid[5]).

Citronellalphosphorsäure $C_9H_{17}CH\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}POOH$, quadratische, in Wasser wenig lösliche Tafeln; durch Einwirkung von P_2O_5 auf eine feuchte Lösung des Citronellals in Benzol und Äther[3]).

Citronellaldimethylacetal $C_{10}H_{18}\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_3}{OCH_3}$, Siedep.$_{12-13}$ = 110—112°, $d_{11,5}$ = 0,885; beim Stehenlassen von Citronellal mit 19proz. methylalkoholischer Salzsäure oder mit salzsaurem Formimidoäther während 8 Tage[6]).

Citronellaldimethylacetalglykol $C_{12}H_{26}O_4$, Siedep.$_9$ = 151—153°, d_{11} = 1,0053; entsteht bei der Oxydation des Dimethylacetals mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung[7]).

Dioxycitronellaldehyd $C_{10}H_{20}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{HOH_2C}COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot CHO$,

Siedep.$_{22-24}$ = 158—162°; aus dem Dimethylacetalglykol beim Kochen mit wenig Salzsäure[7]).

Dimethylacetal der 3-Methylhexanal-1-säure-6 $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} OCH_3 \\ H \\ OCH_3 \end{matrix}$,

Siedep.$_{7-8}$ = 149—152°; durch heftigere Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Citronellaldimethylacetal.

1) Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 608, 612 [1906]. — Roever, Diss. Greifswald 1905.
2) Roever, a. a. O.
3) Dodge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 176 [1890].
4) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 34 [1897]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3307 [1898].
5) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2053 [1902].
6) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 857 [1900].
7) Harries u. Schauwecker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1498, 2987 [1901].

3-Methylhexanal-1-säure-6 $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$, Siedep.$_{12}$ = 153 bis 155°, d_{10} = 1,0959; aus seinem Acetal beim Stehenlassen mit wenig Salzsäure während 24 Stunden. Bei der Oxydation an der Luft geht der Aldehyd in die β-Methyladipinsäure über.

Dialdehyd $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{OHC} \rangle COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CHO$, Siedep.$_{10}$ = 138—140°, farbloses, dickes Öl; durch Oxydation des Dimethylacetalglykols mit Chromsäure bei Anwendung von 1 Atom O.

Acetal eines Ketoaldehyds $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ H \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$, Siedepunkt$_{14}$ = 130—135°; ist unter den Oxydationsprodukten des Dimethylacetals mittels Chromsäure enthalten; aus ihm spaltet wenig Salzsäure den freien **Ketoaldehyd,** Siedep.$_{16-17}$ = 115—118°, ab, dessen **Semicarbazon** den Schmelzp. 244—245° hat.

Citronellaldiäthylacetal $C_{10}H_{18} \langle \genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OC_2H_5}$ entsteht dem Dimethylacetal analog bei Verwendung äthylalkoholischer Salzsäure[1]).

Citronellylidenaceton (Dihydropseudoionon) $C_{10}H_{18} : CHCOCH_3$, Siedep.$_{21}$ = 153 bis 156°, Siedep.$_{14}$ = 142—144,5°, $d_{20\,4}$ = 0,8737, $[\alpha]_D$ = —2,7°; entsteht bei Kondensation von Citronellal mit Aceton unter dem Einfluß verdünnter Alkalien oder alkalischer Erden[2]).

Semicarbazid-Semicarbazon des Citronellylidenacetons $C_{15}H_{30}O_2N_6$, Schmelzp. 167°; aus Citronellylidenaceton und 2 Mol. Semicarbazid. Die Verbindung ist mit verdünnten Säuren zersetzlich.

Dihydroionon $C_{13}H_{22}O$

```
                    CH2
          H3C\    /    \
              >C        CH2
          H3C/    
H3C · OC · HC : HC · HC\      /CH2
                        \   /
                         CH
                         |
                         CH3
```

Siedep.$_{23.5}$ = 136°; durch Invertierung des Citronellylidenacetons mit konz. Säuren[2]).

Citronellylidenessigsäure $C_{10}H_{18} : CHCOOH$, Siedep.$_4$ = 175,5—177,5°, $d_{20\,4}$ = 0,9326, $[\alpha]_D$ = —6,39°; wurde als farbloses Öl bei der Kondensation[3]) von Citronellal mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin dargestellt. Sie ergab sich als Gemisch der α, β- und β, γ-ungesättigten Säure[4]). — Der **Methylester der Citronellylidenessigsäure** $C_{10}H_{18}$: $CHCOOCH_3$, Siedep.$_{14}$ = 135—137°, $[\alpha]_D$ = —9,56°; aus Silbersalz und Jodmethyl.

Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure $C_{23}H_{25}O_2N$

```
  CH  CH  N
HC//\C/\\C/\\C · CH2 · CH · CH2 · CH2 · CH2 · C//CH2
 |     |     |            |                    \CH3
HC\\/ C\/ /C\ /CH        CH3
  CH   CH   C
            |
           COOH
```

Schmelzp. 225°; durch 3stündiges Kochen von Citronellal mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in absolutem Alkohol[5]).

Citronellyl-β-naphtochinolin $C_{22}H_{25}N$, Schmelzp. 53°; beim Erhitzen der Naphtocinchoninsäure unter CO_2-Abspaltung[5]).

---

[1]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 857 [1900].
[2]) Haarmann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 768. — Rupe u. Lotz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2796 [1903].
[3]) Rupe u. Lotz, a. a. O.
[4]) Rupe u. Pfeiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2813 [1907].
[5]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2024 [1894].

Citronellylidencyanessigsäure $C_{10}H_{18} : C \cdot COOH$ (mit CN an C), Schmelzp. 137—138°; entsteht beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Cyanessigsäure und Natriumhydroxyd mit Citronellal unter Kühlung und Ansäuern mit verdünnten Säuren[1]). — Das **Natriumsalz der Säure** ist in Wasser schwerlöslich und kann deshalb zur Trennung von dem leichtlöslichen Na-Salz der Citral-Verbindung benutzt werden.

Citronellalhydroxamsäure $C_{10}H_{19}O_2N = \frac{H_3C}{H_2C}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C\!\!<\!\frac{OH}{NOH}$, Schmelzp. 72—74°; durch Einwirkung von Benzolsulfohydroxamsäure und alkoholischem Kali auf Citronellal[2]).

2, 6-Dimethylnonen-1-ol-8 $C_{11}H_{22}O = \frac{H_3C}{H_2C}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, $Siedep._{10} = 104—105°$, $d_{20}{}_4, = 0,8578$, $[\alpha]_{D_{20}} = +0,55°$; aus Citronellal und Methylmagnesiumjodid[3]). — Das **Acetat des Alkohols** $C_{13}H_{24}O_2$ hat $Siedep._{14} = 118—119°$. — Durch 5—6stündiges Kochen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich an den Alkohol Wasser anlagern.

2, 6-Dimethylnonen-1-on-8 $C_{11}H_{20}O = \frac{H_3C}{H_2C}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, $Siedep._{12} = 93—94°$, $d_{20}{}_4 = 0,8650$, $n_D = 1,4496$; aus dem eben beschriebenen Alkohol mittels Bichromat und Schwefelsäure. — Das **Semicarbazon des Ketons** $C_{12}H_{23}ON_3$ hat Schmelzp. 82—85°. — Das **Oxim des Ketons** $C_{11}H_{21}ON$ siedet unter 11 mm Druck bei 133—134°.

Citral = Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 6-ol-8.

Mol.-Gewicht 152.
Zuzammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

```
H3C   CH2              H3C   CH3
   \ //                   \ /
    C                      C
    |                      ||
   CH2                     CH
OHC  CH2       und    OHC   \CH2
                             |
HC\\ /CH2             HC\\ /CH2
    C                      C
    |                      |
   CH3                    CH3
```

Vorkommen: Im Lemongrasöl[4]) (*Andropogon citratus* D. C.), im Öl von *Backhousia citriodora* F. v. Müll.[5]), im Ingweröl[6]) (*Zingiber officinale* Roscoe), Kobuschiöl[7]) (*Magnolia Kobus* D. C.), Sassafrasblätteröl[8]) (*Laurus sassafras*), im japanischen Zimtöl[9]) (*Cinnamomum Loureirii* Nees), im Öl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees[10]), Rosenöl[11]) (*Rosa*

---

1) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 824 [1899].
2) Velardi, Gazetta chimica ital. **34**, II, 66 [1904].
3) Rupe u. Splittgerber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2815 [1907].
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17; **1898**, **66**; Bericht der Firma Haensel, April-September **1907**.
5) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 83; Oktober **1905**, 42.
6) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1905**, 34.
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81; April **1908**, 56. — Charabot u. Laloue, Compt. rend. **146**, 183 [1908].
8) Power u. Kleber, Pharmac. Review. **14**, 103 [1896].
9) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 100.
10) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1888**, 44; April **1905**, 87. — Charabot u. Laloue, Compt. rend. **146**, 349 [1908].
11) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1900**, 57.

damascena), Citronenöl[1]) (*Citrus Limonum* Risso), im Öl der Zweige und Blätter des Citronenbaums und der süßen Orange[2]) (*Citrus aurantium* Risso), im Cedroöl[3]) (*Citrus medica* Risso), im westindischen Limettöl[4]) (*Citrus medica* L. var. *acida* Brandis), Mandarinenöl[5]) (*Citrus madurensis* Loureiro), im japanischen Pfefferöl[6]) (*Xanthoxylon piperitum* D. C.) im Öl aus *Leptospermum Liversidgei*[7]), im Öl von *Calyptranthes paniculata* Ruiz et Pav.[8]), Bayöl[9]) (*Myrcia* und *Pimenta* spec.), Pimentöl[10]) (*Pimenta officinalis* Lindl.), im Öl aus *Eucalyptus Staigeriana* F. v. Müll.[11]), *Backhousia citriodora* F. v. Müll.[12]), *Eucalyptus patentinervis*[13]), *Eucalyptus vitrea*[14]), Verbenaöl[15]) (*Verbena triphylla* L.), im Grasser Verbenaöl[16]), im Öl von *Monarda citriodora*[17]), Melissenöl[18] (*Melissa officinalis* L.),

Darstellung: Aus Geraniol durch Oxydation mittels Chromsäuremischung[19]) oder bei der katalytischen Einwirkung von reduziertem Kupfer bei höherer Temperatur[20]); ferner aus Linalool durch Oxydation mittels Chromsäure[21]).

Das so erhaltene und auch das natürlich vorkommende Citral tritt in zwei physikalisch isomeren Formen auf, die die entsprechenden Oxydationsprodukte des Geraniols und des Nerols darstellen, und deren Isomerie sich durch folgende Formelbilder ausdrücken läßt:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{HC \cdot CHO}{C} \cdot CH_3 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H_3C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{OHC \cdot CH}{C} \cdot CH_3$$

Citral a (Geranial) Citral b (Neral).

Beide Formen können durch Darstellung ihrer Kondensationsprodukte mit Cyanessigsäure[21]), mit der Citral a leichter reagiert, oder durch ihre Semicarbazone getrennt werden[22]).

Eigenschaften: Siedep. 224—228°, Siedep.$_{21}$ = 117—119°, Siedep.$_{12}$ = 110—112°, d_{20} = 0,888, $n_{D_{20}}$ = 1,488, optisch inaktiv.

Citral a: Siedep.$_{20}$ = 118—119°, d_{20} = 0,8898, n_D = 1,4891, Pol. ∓0.

Citral b: Siedep.$_{20}$ = 117—118°, Siedep.$_{12}$ = 102—104°, d_{20} = 0,8888, n_D = 1,4895, Pol. ∓0.

Verhalten des Citrals im Organismus: Der Aldehyd wird im Organismus zu zwei isomeren **zweibasischen Säuren** $C_{10}H_{14}O_4$ vom Schmelzp. 187° bzw. amorpher Struktur oxydiert. Gleiche Verbindungen entstehen bei Verabreichung von Geraniumsäure. In den Mutterlaugen der zweibasischen krystallinischen Säure war die Glykuronsäureverbindung des Citrals enthalten, aus der sich durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 Citral nicht regenerieren läßt[23]).

Derivate: Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. dieses) wurde bei der Reduktion des Citrals in schwach essigsaurer Lösung mittels Natriumamalgam erhalten[24]).

---

1) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17; **1903**, 25. — Litterer, Bulletin de la Soc. chim. III, **33**, 1079 [1905].

2) Litterer, Bulletin de la Soc. chim. III, **33**, 1079 [1905].

3) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 18.

4) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].

5) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 583 [1897].

6) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1890**, 49.

7) Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of. N. S. Wales **1906**.

8) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 98.

9) Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau N. Y. **13**, 60 [1895].

10) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1896**, 77.

11) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1888**, 19; Oktober **1901**, 37. — Baker u. Smith, Pharmac. Journ. [4], **22**, 571.

12) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17.

13) Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **34**, 72 [1900].

14) Baker, Proc. Linn. Soc. of N. S. Wales **1900**, II, 300.

15) Umney, Pharmac. Journ. London **57**, 257 [1896]. — Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 885 [1900].

16) Theulier, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 1113 [1902].

17) Brandel, Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 59.

18) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 37; **1895**, 58.

19) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2965 [1890].

20) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. IV, **3**, 119 [1908].

21) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 880 [1900].

22) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 115 [1899].

23) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 261 [1901].

24) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 828 [1898].

Citral-Pinakon $C_{20}H_{34}O_2$, Siedep.$_{15}$ = 203—205°; entsteht durch Reduktion des Citrals mittels Essigsäure und Zinkstaub in alkoholischer Lösung[1]).

Bei der Reduktion des Citrals nach der Methode von Sabatier und Senderens wurden neben dem zu erwartenden gesättigten Alkohol und Kohlenwasserstoff Verbindungen cyclischer Struktur erhalten[2]).

Citralozonide. Oxydiert man[3]) Citral mittels Ozon ohne Verwendung eines Lösungsmittels oder in Petroläther, so entsteht als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt ein **Ozonid** der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_5$. Wird die Oxydation in CCl_4 oder Eisessig ausgeführt, so resultiert ein Gemisch von Mono- und Diozonid, indem sich das Ozon $O=O=O$ an eine oder beide doppelte Bindungen anlagert. Unter den Zersetzungsprodukten der Ozonide des Citrals wurden Acetonsuperoxyd, Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und wahrscheinlich Glyoxal OHC—CHO aufgefunden. Citral a und b lieferten dieselben Ozonide.

Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2 = \frac{H_3C}{H_3C} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH$, Siedep.$_{13}$ = 153°, d_{20} = 0,964, n_D = 1,4797; aus Citral mit ammoniakalischer Silberlösung[4]); ferner wurde sie synthetisch aus Methylheptenon mit Jodessigsäuremethylester bei Gegenwart von Zink aufgebaut[5]).

Oxydihydrogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_3 = \frac{H_3C}{H_3C} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, Siedep.$_8$ = 168°, d_{16} = 1,020, n_D = 1,46998; entsteht bei der Verseifung ihres Äthylesters, der bei der eben erwähnten Synthese der Geraniumsäure erhalten wurde[5]). Aus der Oxydihydrogeraniumsäure kann durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasserabspaltung zur Geraniumsäure herbeigeführt werden.

Geraniolen $C_9H_{16} = \frac{H_3C}{H_3C} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$, Siedep. 142—143°, d_{20} = 0,757, n_D = 1,4368; durch Destillation der Geraniumsäure unter gewöhnlichem Druck[6]). — Wegen seiner zwei doppelten Bindungen nimmt es bei der Bromierung 4 Atome Brom auf.

Methylheptenoncarbonsäure $C_9H_{14}O_3$, Siedep.$_7$ = 170—182°; entsteht neben der Geraniumsäure bei der Oxydation des Citrals mittels Chromsäure; über ihre ev. Konstitution siehe die Originalarbeiten[7]).

Methylheptenon $C_8H_{14}O = \frac{H_3C}{H_3C} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Siedep. 170°, d_{20} = 0,850, n_D = 1,439; wurde ebenfalls bei der Oxydation des Citrals mittels Chromsäure erhalten[8]).

Dihydroxygeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4 = \frac{H_3C}{H_3C} C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH(CH_3) \cdot CHOH \cdot COOH$ bildet sich als Öl bei vorsichtiger Oxydation des Citrals mittels Chromsäure unter Eiskühlung[9]); durch ihre trockne Destillation entsteht Methylheptenon.

Tetrahydroxygeraniumsäure $C_{10}H_{20}O_6 = \frac{H_3C}{H_3C} COH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH(CH_3) \cdot CHOH \cdot COOH$ konnte bei vorsichtiger Oxydation des Citrals mit Kaliumpermanganat erhalten

---

1) Verley, Bulletin de la Soc. chim. III, **21**, 412 [1899].
2) Enklaar, Chem. Centralbl. **1907**, II, 56.
3) Harries und seine Schüler, Annalen d. Chemie **343**, 351 [1905]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1933 [1903]; **40**, 2823 [1907].
4) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3556 [1890].
5) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122**, 393 [1896]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 825 [1898].
6) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2724 [1893].
7) Barbier u. Bouveault, a. a. O. — Tiemann u. Semmler, a. a. O. — Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1785 [1906].
8) Barbier u. Bouveault, a. a. O. — Verley, Bulletin de la Soc. chim. III, **17**, 175 [1897].
9) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2718 [1893].

werden; sie wurde durch weitere Oxydation mit Permanganat in **Lävulinsäure** $C_5H_8O_3$ und Aceton übergeführt[1]).

Normale Bisulfitverbindung des Citrals $\overset{H_3C}{\underset{H_3C}{>}}C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}:CH\cdot C\begin{matrix}OH\\H\\SO_3Na\end{matrix}$,

läßt sich aus Methylalkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, umkrystallisieren; es entsteht beim Schütteln von Citral mit einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Natriumbisulfit nach Zusatz von etwas Essigsäure[2]). Aus ihm läßt sich Citral bis zu 85% regenerieren.

Das **stabile Dihydrosulfonsäurederivat des Citrals** $C_9H_{17}\cdot(SO_3Na)_2\cdot CHO$[3]) und das **labile Dihydrosulfonsäurederivat des Citrals** $C_9H_{17}\cdot(SO_3Na)_2\cdot CHO$[4]) werden durch Schütteln des Citrals mit Natriumbisulfitlösung unter geeigneten Bedingungen erhalten und stellen wahrscheinlich isomere Anlagerungsprodukte von Natriumbisulfit an die doppelten Bindungen des Citrals vor, da sie die Aldehydgruppe noch intakt enthalten. Das labile lagert sich in das stabile Derivat um.

Hydrosulfonsäurederivat des Citrals $C_9H_{16}\cdot(SO_3Na)\cdot CHO$ entsteht durch Schütteln des labilen Dihydrosulfonsäurederivates in wässeriger Lösung mit Citral. Da in ihm die Aldehydgruppe noch intakt ist, ist die SO_3Na-Gruppe an eine doppelte Bindung gebunden; durch Alkali wird Citral regeneriert.

Bariumbisulfitverbindung des Citrals $(C_{10}H_{16}O)_2Ba(SO_3H)_2$ entsteht durch Fällen der normalen Citralbisulfitverbindung mit Bariumchlorid; auf der Darstellung dieser Verbindung wurde eine Trennungsmethode des Citrals vom Citronellal begründet[5]).

Citraloxim $C_{10}H_{16}:NOH$, Siedep.$_{12}$ = 143—145°, $d_{20} = 0{,}9386$, $n_D = 1{,}51433$; aus Citral und Hydroxylamin in neutraler Lösung[6]).

Geraniumsäurenitril $C_{10}H_{15}N = \overset{H_3C}{\underset{H_3C}{>}}C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}:CH\cdot CN$, Siedep.$_{10}$ = 110°, $d_{20} = 0{,}8709$, $n_D = 1{,}4759$; aus dem Citraloxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid[6]). — Durch Verseifen des Nitrils kann Geraniumsäure erhalten werden[7]); bei Verwendung von alkoholischem Kali zur Verseifung des Nitrils entsteht neben der Geraniumsäure deren Spaltungsprodukt, das

Methyl-2-hepten-4-ol-6 $C_8H_{16}O = \overset{H_3C}{\underset{H_3C}{>}}C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{CHOH}$, Siedep. 175°, $d_{20} = 0{,}8545$, $n_D = 1{,}4505$.

Rhodinamin $C_{10}H_{19}NH_2$, Siedep.$_{12}$ = 105°, $d_{4\,0} = 0{,}839$; durch Reduktion des Nitrils unter Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen[8]). — Das **Oxamid der Base** $(C_{10}H_{20}CON)_2$ schmilzt bei 92°.

Citralamidoxim $C_{10}H_{18}ON_2 = \overset{H_3C}{\underset{H_3C}{>}}C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{CH_3}{C}:CH\cdot C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, Öl; wurde aus dem Nitril mit alkoholischer Hydroxylaminlösung gewonnen[9]).

Citralphenylhydrazon $C_{10}H_{16}:NNHC_6H_5$ wurde nur als Öl erhalten[10]).

Citralanilid $C_{10}H_{16}:NC_6H_5$, Siedep.$_{20}$ = ca. 200°, Öl; entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citral und Anilin im Ölbade auf 150°[10]).

Semicarbazon des Citrals a $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$, Schmelzp. 146°, und

---

1) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2129 [1895].

2) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3297 [1898]. — Stiehl, Journ. f. prakt. Chemie II, **58**, 78 [1898]; **59**, 498 [1899].

3) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2710 [1893]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3314 [1898].

4) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3314 [1898].

5) Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 1012 [1898]; vgl. dagegen Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 812 [1899].

6) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2716 [1893]. — Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 887 [1900].

7) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2720 [1893]. — Wallach, Annalen d. Chemie **324**, 101 [1902].

8) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **29**, 1046 [1903].

9) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **29**, 1046 [1903].

10) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2716 [1893].

Semicarbazon des Citrals b $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$, Schmelzp. 171°, entstehen aus den zugehörigen Citralen mit Semicarbazid[1]); verwendet man zur Darstellung des Semicarbazons das natürlich vorkommende Citral, so erhält man das Gemisch beider Semicarbazone[2]).

Thiosemicarbazon des Citrals $C_{10}H_{16}:NNHCSNH_2$, Schmelzp. 107—108°; aus Thiosemicarbazid und Citral in Essigsäurelösung[3]).

Citralsemioxamazon $C_{10}H_{16}:NNHCOCONH_2$, Schmelzp. 190—191°; aus Citral und Semioxamazid[4]).

Citrylidenaceton (Pseudojonon) $C_{10}H_{16}:CHCOCH_3$, Siedep.$_{12}$ = 143—145°, d = 0,9044, n_D = 1,5275, entsteht bei der Kondensation von Citral mit Aceton[5]) durch verdünnte Alkalien. — Das **Pseudojononsemicarbazon** $C_{10}H_{16}:CHC(:NNHCONH_2)\cdot CH_3$ schmilzt bei ca. 142°[6]). — Das **Pseudojonon-p-bromphenylhydrazon** $C_{10}H_{16}:CHC(NNHC_6H_4Br)\cdot CH_3$ hat Schmelzp. 102—104°[6]); es ist leicht zersetzlich.

Pseudojonon aus Citral a: Siedep.$_{20}$ = 159—163°, d_{20} = 0,8954, n_D = 1,5317. — Das **Semicarbazon** dieses Pseudojonons schmilzt bei 142°[7]).

Pseudojonon aus Citral b: Siedep.$_{15}$ = 146—150°, d_{18} = 0,898, n_D = 1,53446. — Das **Semicarbazon** dieses Pseudojonons schmilzt bei 143—144°[7]).

Pseudojononhydrat $C_{13}H_{20}O\cdot H_2O$, Siedep.$_9$ = 176—178°, d_{15} = 0,960, d_{20} = 0,957, sowie ein dieser Verbindung

isomeres Pseudojononhydrat $C_{13}H_{20}O\cdot H_2O$, Siedep.$_{10,5}$ = 166,8—169,8°, d = ca. 1,00, $n_{D_{21}}$ = 1,50647, wurden bei der Behandlung des Pseudojonons mit wenig konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure unter Kühlung gewonnen[8]). — Das **Semicarbazon** der ersteren Verbindung schmilzt bei 144°; das **Semicarbazon** der zweiten Verbindung schmilzt bei 228° unter Zersetzung.

Citrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$, zersetzt sich beim Destillieren[9]).

Citrylidenessigsäure $C_{10}H_{16}:CHCOOH$, Siedep.$_{18}$ = 175°; aus Citral und Malonsäuremonoäthylester bei Gegenwart von Pyridin[10]) oder aus Citral und Jodessigester bei Gegenwart von Zink[11]).

α-Citryl-β-naphtocinchoninsäure $C_{23}H_{23}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$

```
   CH  CH   N                                      CH3
HC/\C/\C/\C · CH : C · CH2 · CH2 · CH : C<
                   |                               CH3
HC\ /C\ /C\ /CH    CH3
   CH  CH  C
           |
          COOH
```

Schmelzp. 198—200°; durch Kochen von 1 Mol. Citral und Brenztraubensäure mit 1 Mol. β-Naphtylamin während 3 Stunden[12]); sie ist in Alkohol schwerer löslich wie die entsprechende Verbindung des Citronellals und wurde deshalb zur Trennung dieser beiden Aldehyde benutzt[13]).

Citrylidenmesityloxyd $C_{10}H_{16}:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$, Siedep.$_{10}$ = 185°, d_{20} = 0,9156; aus Mesityloxyd und Citral[14]).

Citrylidencyanessigsäure $C_{10}H_{16}:C(CN)\cdot COOH$, Schmelzp. 122° (aus Citral a), Schmelzp. 94° (aus Citral b); aus Citral und Cyanessigsäure[15]). Da das Citral a schneller mit Cyanessigsäure

---

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3330 [1898]; **32**, 115 [1899]; **33**, 877, 880 [1900].
[2]) Wallach u. Naschold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1957 [1895].
[3]) Freund u. Schander, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2602 [1902].
[4]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 590 [1897].
[5]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2692 [1892].
[6]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 808 [1898].
[7]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 118, 829 [1899]; **33**, 882 [1900].
[8]) Coulin, D. R. P. 143 724; vgl. auch Chem. Centralbl. **1906**, II, 723.
[9]) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 124 227.
[10]) Verley, Bulletin de la Soc. chim. III, **21**, 416 [1899].
[11]) Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 601 (1902].
[12]) Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 352 [1894]; **31**, 3195 [1898].
[13]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2026 [1894]; **31**, 3328 [1898].
[14]) Barbier, D. R. P. 118 288.
[15]) Strebel, D. R. P. 108 335.

reagiert wie Citral b, so wurde die Darstellung der Citrylidencyanessigsäure zur Trennung der beiden stereoisomeren Citrale benutzt[1]).

Citrylhydroxamsäure $C_8H_{14} : CHC\langle {NOH \atop OH}$. Öl; aus Citral und Benzolsulfohydroxamsäure[2]).

α-Cyclocitral $C_{10}H_{16}O$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ {H_3C \atop H_3C}\!>\!C \quad CH_2 \\ OHC\cdot HC \quad CH \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

wurde bei der Oxydation des Cyclogeraniols erhalten; es entsteht ferner in geringer Menge bei allen Invertierungen des Citrals zum Cyclocitral[3]). — **α-Cyclocitralsemicarbazon** zeigt den Schmelzp. 204°.

β-Cyclocitral $C_{10}H_{16}O$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ {H_3C \atop H_3C}\!>\!C \quad CH_2 \\ OHC\cdot C \quad CH_2 \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Siedep.$_{10}$ = 88—91°, d_{20} = 0,957, $n_{D_{15}}$ = 1,49715; wird gewonnen durch Invertierung von Citral mit Säuren. Da jedoch bei der Einwirkung der Säuren leicht Verharzung des Aldehyds eintritt, ferner aber auch die Invertierung des freien Aldehyds zu Verbindungen der Cymolreihe überwiegt, wendet man zur Invertierung Derivate des Aldehyds wie die Citrylidencyanessigsäure[4]) oder Kondensationsprodukte des Citrals mit primären Aminen[5]) an, aus denen man nachher den cyclischen Aldehyd wieder in Freiheit setzen kann. Aus dem so gewonnenen Gemisch von β-Cyclocitral mit wenig α-Cyclocitral läßt sich durch Fällung mit Semicarbazid das erstere als festes Semicarbazon abscheiden, durch dessen Zersetzung man dann das reine β-Cyclocitral gewinnt.

β-Cyclocitralsemicarbazon $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$, Schmelzp. 166—167°; durch Fällung von Cyclocitral mit Semicarbazidchlorhydrat in essigsaurer Lösung[6]).

Cyclocitrylidenessigsäure $C_{10}H_{16} \cdot CHCOOH$ entsteht bei der Invertierung der Citrylidenessigsäure mittels Phosphorsäure[7]).

Cyclogeraniumsäurenitril $C_{10}H_{15}N$, Siedep.$_{11}$ = 87—88°, d_{20} = 0,9208, n_D = 1,4734; durch Isomerisierung der Geraniumsäure mit 70 proz. Schwefelsäure[8]).

Cyclogeraniumsäureamide $C_{10}H_{19}N$ vom Schmelzp. 121°, Siedep.$_{10}$ = 208°, und Schmelzp. 202°, Siedep.$_{10}$ = ca. 165° unter Sublimation; entstehen durch Verseifung des Geraniumsäurenitrils und dürften der Cyclogeraniumsäure a und b entsprechen[9]).

Hydrat des Cyclogeraniumsäurenitrils $C_{10}H_{19}N \cdot H_2O$, Schmelzp. 118°, Siedep.$_{10}$ = 135°; ist unter den Invertierungsprodukten des Geraniumsäurenitrils zum cyclischen Nitril enthalten[10]).

Cyclogeraniolen C_9H_{16}, Siedep. 138—140°, d_{20} = 0,7978, n_D = 1,4434; entsteht bei der Invertierung des Geraniolens mit konzentrierten Säuren[8]). Durch Aboxydation zur

1) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3329 [1898]; **33**, 880 [1900].
2) Velardi, Gazetta chimica ital. **34**, II, 66 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 734.
3) Siehe die unter β-Cyclocitral angegebenen Arbeiten.
4) Strebel, D. R. P. 108 335.
5) Haarmann u. Reimer, D. R. P. 123 747.
6) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3719 [1900].
7) Verley, D. R. P. 153 575; Strebel, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1177.
8) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2727 [1893].
9) Barbier u. Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 1002 [1896].
10) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 887 [1898].

Isogeronsäure und zur Geronsäure (ca. 25%) wurde die Anwesenheit der beiden Cyclogeraniolene α und β bewiesen:

```
          CH2                         CH2
H3C                        H3C
H3C  C    CH2              H3C  C     CH2

  H2C\  //CH      und       HC\   CH2
       C                        C
       |                        |
      CH3                      CH3
 α-Cyklogeraniolen       β-Cyklogeraniolen.
```

Das α-Derivat entsteht in bei weitem größter Menge, wenn man die Invertierung des Geraniolens mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (1,56) bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur ausführt[1]). — Das **Nitrosochlorid des α-Cyclogeraniolens** hat den Schmelzp. 100 bis 120°, das **Nitrosat** den Schmelzp. 102—104°.

α-Cclyogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$

```
            CH2
   H3C\   /
   H3C  C    CH2
HOOC·HC  //CH
       C
       |
      CH3
```

Schmelzp. 103,5°, Siedep.$_{11}$ = 138°; entsteht bei der Invertierung der Geraniumsäure, welche durch Oxydation des Citrals mittels Silberoxyd oder durch Verseifung des Geraniumsäurenitrils $C_{10}H_{15}N$ erhalten worden war[2]). — Das **α-Cyclogeraniumsäuredibromid** $C_{10}H_{16}O_2 \cdot Br_2$ schmilzt bei 121°.

Dihydroxy-α-cyclogeraniumsäure $C_{10}H_{18}O_4$, Schmelzp. 195—196° bzw. 198—200°; wurde durch Oxydation der α-Cyclogeraniumsäure mittels Kaliumpermanganat erhalten[3]).

Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_4$

```
    H3C       CH2
    H3C   C    CH2
HOOC·HC\   /CO
         COH
          |
         CH3
```

Schmelzp. 145°; durch Oxydation der Dihydroxy-α-cyclogeraniumsäure[3]). — Das **Semicarbazon** dieser Ketosäure schmilzt bei 216°. — Der **Äthylester** $C_{12}H_{22}O_4$ schmilzt bei 92°.

Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3$

```
   H3C\      CH2
   H3C/ C/    CH2
     H2C\   COOH
         CO
         |
         CH3
```

ist unter den Oxydationsprodukten der α-Cyclogeraniumsäure mittels Kaliumpermanganat aufgefunden worden[3]). — Ihr **Semicarbazon** $C_9H_{16}O_2 : NNHCONH_2$ schmilzt bei 198°.

as-β, β-Dimethyladipinsäure $C_8H_{14}O_4$

```
   H3C\      CH2
   H3C/ C/    CH2
     H2C    COOH
     COOH
```

Schmelzp. 87°; durch Oxydation der Isogeronsäure mittels unterbromiger Säure[3]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **324**, 97, 112 [1902].
[2]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2725 [1892].
[3]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 883 [1898]; **33**, 3716 [1900].

Unter den Oxydationsprodukten der α-Cyclogeraniumsäure mittels Kaliumpermanganat wurden noch die

as-α, α-Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4$ und die **as-Dimethylbernsteinsäure** $C_6H_{10}O_4$ aufgefunden[1]), deren Entstehung zur Erkenntnis der Konstitution der α-Cyclogeraniumsäure wesentlich beitrug.

β-Cyclogeraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$

```
          CH2
H3C\    /  \
H3C/ C      CH2
HOOC · C\\ /CH2
          C
          |
          CH3
```

Schmelzp. 93—94°; wird bei der Oxydation des β-Cyclocitrals an der Luft oder mittels Kaliumpermanganat erhalten[2]). — Die Oxydation der β-Cyclogeraniumsäure führte zu zwei **Säuren,** von denen die eine die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besitzt und bei 186° schmilzt. Da sie nicht mit Semicarbazid usw. in Reaktion tritt, liegt in ihr wahrscheinlich eine Oxydsäure vor. Die zweite Säure ist $C_9H_{12}O_3$ zusammengesetzt, schmilzt bei 198° und wurde durch Darstellung eines Semicarbazons vom Schmelzp. 240° als Ketosäure identifiziert[2]). — Neben den erwähnten Säuren wurde bei der Oxydation der β-Cyclogeraniumsäure noch die **as-α, α-Dimethylglutarsäure** $C_7H_{12}O_4$ aufgefunden.

Jonon $C_{13}H_{20}O$, Siedep.$_{12}$ = 126—128°, d_{20} = 0,9351, n_D = 1,507; entsteht durch Invertierung von Pseudojonon mittels konz. Schwefelsäure[3]); in besserer Ausbeute wird es erhalten, wenn die Invertierung eines Derivates des Pseudojonons vorgenommen wird[4]). Es existiert in zwei isomeren Formen, die als α- und β-Jonon unterschieden werden.

β-Jonon $C_{13}H_{20}O$

```
                          CH2
                  H3C\   /  \
                  H3C/ C     CH2
H3C · OC · HC : HC · C\\ /CH2
                         C
                         |
                         CH3
```

Siedep.$_{18}$ = 140°, d_{17} = 0,946, n_D = 1,511; es entsteht in weitaus größter Menge bei der Invertierung von Pseudojonon mit 3—4 Teilen konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung[5]) oder durch Kondensation von β-Cyclocitral und Aceton vermittels verdünnter Natriumalkoholatlösung[2]). Von den geringen Anteilen des α-Jonons wird es durch Darstellung des Semicarbazons, das in Alkohol zum Unterschiede von demjenigen des α-Jonons schwerlöslich ist, gereinigt.

β-Jononsemicarbazon $C_{13}H_{20}$: $NNHCONH_2$, Schmelzp. 148—149°; aus β-Jonon und Semicarbazid.

β-Jononthiosemicarbazon $C_{13}H_{20}$: $NNHCSNH_2$, Schmelzp. 158°; aus β-Jonon und Thiosemicarbazid[5]).

β-Jonon-p-bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20}$: $NNHC_6H_4Br$, Schmelzp. 115—116°; aus β-Jonon und p-Bromphenylhydrazid in Eisessig[2]).

β-Jononoxim $C_{13}H_{20}$: NOH ist ein Öl[2]).

β-Jononoximessigsäure $C_{13}H_{20}$: $NO \cdot CH_2COOH$, Schmelzp. 103°; aus β-Jononoxim und Monochloressigsäure durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge[2]).

β-Jononketazin $C_{13}H_{20}$: N · N : $C_{13}H_{20}$, Schmelzp. 104—105°; durch Einwirkung von Hydrazinsulfat und Natriumacetat auf eine alkoholische Lösung des Jonons nach Zusatz von etwas Essigsäure[2]).

---

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 883 [1898]; **33**, 3716 [1900].
[2]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3722 [1900].
[3]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2693 [1892].
[4]) Barbier u. Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 1003 [1897]. — Strebel, D. R. P. 108 335. — Haarmann u. Reimer, D. R. P. 116 637.
[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 870, 897 [1898].

Oxyjonolacton $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C\     CH2
H3C/ C /   \CH2
  HOC\     /CH2
OC /    \ C
  \       |
   O      CH3
```

Schmelzp. 130°; findet sich unter den Oxydationsprodukten des β-Jonons mit Kaliumpermanganatlösung[1]).

Geronsäure $C_9H_{16}O_3$

```
H3C\     CH2
H3C/ C /   \CH2
 HOOC     /CH2
        OC
         |
        CH3
```

Öl; unter den Oxydationsprodukten des β-Jonons mit Kaliumpermanganat enthalten[1]). Sie kann aus dem Säuregemisch isoliert werden durch ihre Eigenschaft, daß sie mit Kupferacetat keine Fällung gibt. — Das **Geronsäuresemicarbazon** schmilzt bei 164°. — Durch Oxydation der Geronsäure mittels unterbromiger Säure wurde die **as-α, α-Dimethyladipinsäure** erhalten.

as-α, α-Dimethylglutarsäure $C_7H_{12}O_4$, **as-α, α-Dimethyladipinsäure** $C_8H_{14}O_4$ und **as-Dimethylbernsteinsäure** konnten ferner aus den Oxydationsprodukten des β-Jonons mit Kaliumpermanganat isoliert werden[1]).

α-Jonon $C_{13}H_{20}O$

```
                        H3C\     CH2
                        H3C/ C /   \CH2
H3C · OC · HC : HC · HC\         //CH
                            C
                            |
                            CH3
```

Siedep.$_{11}$ = 123—124°, Siedep.$_{17}$ = 134—136°, d_{20} = 0,932, n_D = 1,4980; wird durch Regenerierung aus dem festen α-Jononoxim dargestellt oder durch Lösen des Jonongemisches in Bisulfit und Eindampfen der Lösung, wobei zuerst die Alkalisalze der Hydrosulfonsäurederivate des α-Jonons ausfallen[2]).

α-Jononoxim $C_{13}H_{20} : NOH$, Schmelzp. 89—90°; fällt in fester Form aus bei der Darstellung des Oxims aus dem Jonon mit Hydroxylamin[3]).

α-Jononsemicarbazon $C_{13}H_{20} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 107—108°; aus Jonon und Semicarbazidchlorhydrat. Da das β-Jononsemicarbazon in Alkohol schwerer löslich ist wie das α-Derivat, ist letzteres in den Mutterlaugen des ersteren enthalten[3]).

α-Jonon-p-bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20} : NNHC_6H_4Br$, Schmelzp. 142—143°[3]).

α-Jononoximessigsäure $C_{13}H_{20} : NO \cdot CH_2COOH$, Schmelzp. 98—99°[3]).

α-Jononketazin $C_{13}H_{20} : N \cdot N : C_{13}H_{20}$, Schmelzp. 99°[3]).

α-Jononthiosemicarbazon $C_{13}H_{20} : NNHCSNH_2$, Schmelzp. 121°[4]).

Isogeronsäure $C_9H_{16}O_3$

```
H3C\     CH2
H3C/ C /   \CH2
  H2C\    COOH
      CO
      |
      CH3
```

entsteht bei der Oxydation des α-Jonons mittels Kaliumpermanganatlösung[5]). — Das **Semicarbazon der Säure** zeigte den Schmelzp. 198°.

1) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 857 [1898]; **33**, 3703 [1900].
2) Tiemann u. Lemme, D. R. P. 106 512.
3) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 874 [1898].
4) Chuit, Chem. Centralbl. **1904**, I, 281.
5) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3726 [1900].

Jonen $C_{13}H_{18}$

```
H3C\     CH2
H3C/ C/     \CH
   HC\     /CH
HC/     CH
HC\    //CH
      C
      |
      CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 106—107°, d_{20} = 0,9338, n_D = 1,5244; entsteht bei der Reduktion des Jonons mittels Jodwasserstoffsäure in der Bombe[1]).

Jongenogonsäure $C_{13}H_{14}O_3$

```
H3C\      CH · COOH
H3C/ C/     \
               CO
      C\\
HC/     C
HC\     /CH
      C
      |
      CH3
```

Schmelzp. 237°; durch Oxydation des Jonens mittels Chromsäure[1]).

Jonegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$

```
H3C\      COOH
H3C/ C/
      |
      C\\  /COOH
HC/     C
HC     CH
      C
      |
      CH3
```

Schmelzp. 130—131° (unter Anhydridbildung); ist unter den Oxydationsprodukten der Jongenogonsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung[1]).

Jonegenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$

```
H3C      CO
H3C  C     COOH
      C     COOH
HC     C
HC     CH
      C
      |
      COOH
```

Schmelzp. 140—145°; durch heftigere Oxydation des Jonens mittels Kaliumpermanganat[1]). — Ihr **Anhydrid** schmilzt bei ca. 207—208°.

Jonegenalid $C_{12}H_{14}O_3$

```
H3C\      CHOH
H3C  C      O
      C     CO
HC/     C
HC     CH
      C
      |
      CH3
```

Schmelzp. 175°; bei der Oxydation des Jonens neben den erwähnten Säuren erhalten[1]).

[1]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2693 [1893].

Jonerigentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$

```
H3C      COOH
   \ C/
H3C/

      C    COOH
HC        C
HC        CH
      C
      |
     COOH
```

weiße Nadeln, die bei 150° Wasser verlieren unter Bildung des **Anhydrids** $C_{12}H_{10}O_5$ vom Schmelzp. 214°; die Säure entsteht bei heftigerer Oxydation des Jonens mittels Chromsäure und Kaliumpermanganat[1]).

Joniregentricarbonsäure-trimethylester $C_9H_9 \cdot (CO_2CH_3)_3$ schmilzt bei 93°.

Dimethylhomophtalsäureimid $C_{11}H_{11}O_2N$

```
H3C       CO
   \C/   \NH
H3C/
      C    CO
HC/       C
HC        CH
      CH
```

Schmelzp. 118°; entsteht durch trockne Destillation des Silbersalzes der Joniregentricarbonsäure.

Über Derivate des Jonens, die durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Brom erhalten werden, siehe die Originalarbeit[2]).

Phellandral.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$$C_{10}H_{16}O.$$

Vorkommen: Im Wasserfenchelöl[3]) (*Phellandrium aquaticum*).

Darstellung: Durch Wasserabspaltung aus dem β-Phellandrenglykol[4]) (vgl. Phellandren).

Eigenschaften: Siedep.$_5$ = 89°, d_{15} = 0,9445, $n_{D_{20}}$ = 1,4911, α_D = —36° 30′.

Derivate: Durch Oxydation an der Luft geht das Phellandral in eine **Säure** $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 144—145°, über, in der eine Tetrahydrocuminsäure vorliegt.

Phellandraloxim $C_{10}H_{16}$: NOH hat Schmelzp. 87—88°. — **Phellandralphenylhydrazon** $C_{10}H_{16}$: $NNHC_6H_5$ schmilzt bei 122—123°. — **Phellandralsemicarbazon** $C_{10}H_{16}$: $NNHCONH_2$ schmilzt bei 202—204°.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ im Lemongrasöl.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

Vorkommen: Im Lemongrasöl[5]) (*Andropogon citratus* D. C.).

Eigenschaften: Siedep.$_6$ = 68°, d_{15} = 0,9081, $n_{D_{20}}$ = 1,45641, α_D = +0° 50′.

Derivate: Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Siedep.$_9$ = 130°; entsteht bei der Oxydation des Aldehyds. —. Das **Silbersalz der Säure** ist in Wasser schwerlöslich; es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren.

Aldehydsemicarbazon $C_{10}H_{16}$: $NNHCONH_2$ hat den Schmelzp. 188—189°.

[1]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2693 [1893].
[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2438 [1899].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 91; **1905**, 71.
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 9 [1904]; **340**, 1 [1905].
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1905**, 42.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergrasöl.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

Vorkommen: Im Gingergrasöl[1]) (*Andropogon* spec.).

Eigenschaften: Siedep.$_5$ = 76—78°, Siedep.$_{754}$ = 221—224°, d_{15} = 0,9351, $n_{D_{20}}$ = 1,47348, Pol. ∓0.

Derivate: Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Siedep.$_4$ = 89—91°, Siedep.$_{755}$ = 236—238°, d_{15} = 0,9419, $n_{D_{22}}$ = 1,48652, Pol. ∓0; entsteht durch Reduktion des Aldehyds mit Zinkstaub in Eisessiglösung. — Das **Phenylurethan des Alkohols** $C_{17}H_{23}O_2N$ schmilzt bei 100—101°.

Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 106—107°, Siedep.$_4$ = 133—135°; bildet sich durch Oxydation des Aldehyds an der Luft.

Phenylhydrazon des Aldehyds $C_{10}H_{16} : NNHC_6H_5$ schmilzt bei 63°. — Das **Oxim** $C_{10}H_{16} : NOH$ schmilzt bei 115—116°. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$ hat Schmelzp. 169—170°. — **Semioxamazon** $C_{10}H_{16} : NNHCOCONH_2$ schmilzt bei 244—245°. — Die **β-Naphtocinchoninsäure** $C_{23}H_{23}O_2N$ hat Schmelzp. 261°.

Aldehyd $C_{15}H_{24}O$ im Sandelholzöl.

Mol.-Gewicht 220.

Zusammensetzung: 81,82% C, 10,91% H.

Vorkommen: Im Sandelholzöl[2]) (*Santalum album* L.) findet sich in ganz geringer Menge ein Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, Siedep.$_{40}$ = 180°. — Das **Semicarbazon des Aldehyds** $C_{15}H_{24} : NNHCONH_2$ schmilzt bei 212°.

D. Ketone der Terpenreihe.

Menthon = p-Menthanon-3.

Mol.-Gewicht 154.

Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H.

$C_{10}H_{18}O$.

```
H3C  CH3
   \/
   CH
   |
   CH
H2C/ \CO
 |    |
H2C\ /CH2
   CH
   |
   CH3
```

Vorkommen: Im Reunion-Geraniumöl[3]) (*Pelargonium odoratissimum* Willd.), ev. im Cassieblütenöl[4]) (*Acacia Farnesiana*), in einigen Eucalyptusölen[5]) (*Eucalyptus* spec.), im russischen Pfefferminzöl[6]) (*Mentha piperita*), im amerikanischen Pfefferminzöl[7]), im Poleiöl[8]) (*Mentha pulegium* L.), im Öl aus *Bystropogon origanifolius* l'Hérit[9]), im amerikanischen

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 43.
[2]) Guerbet, Compt. rend. **130**, 1324 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 540 [1900].
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 50. — Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 788 [1898].
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 21.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1888**, 20; **1902**, 31.
[6]) Andrees u. Andrejeff, Pharmaz. Ztg. f. Rußland **29**, 341 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 609 [1892]. — Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 927 [1906].
[7]) Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].
[8]) Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 186 [1902].
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 87.

Poleiöl[1]) (*Hedeoma pulegioides* Persoon). Während in den zuerst erwähnten Ölen fast ausschließlich die l-Modifikation beobachtet wurde, ist in dem letzten sowohl l- wie d-Menthon vorhanden.

Darstellung: Menthon wurde synthetisch dargestellt durch Oxydation des Menthols mittels Chromsäure[2]). — Aus Pulegonhydrobromid wurde das sog. „Pulegomenthon" erhalten[3]). — Durch Synthese aus dem β-Methylpimelinsäureester[4]) wurde i-Menthon dargestellt. — Aus der Natriumverbindung des optisch aktiven Methylcyclohexanons mit Isopropyljodid entsteht optisch aktives Menthon[5]). — Durch Erhitzen des Methyl-1-hexanon-3-oxalsäureesters-4 wird der Methyl-1-hexanon-2-carbonsäureester gewonnen, der weiter in Menthon übergeht[6]). — Eine Totalsynthese des optisch aktiven Menthons gelang aus dem β-Methyl-α′-isopropylpimelinsäureester durch intramolekulare Acetessigesterkondensation bzw. durch Destillation des Kalksalzes der Säure[7]).

Eigenschaften: Siedep. 206—207°, $d_{20} = 0,896$, $n_D = 1,450$, optisch aktiv; das am höchsten drehende l-Menthon hat $[\alpha]_D =$ ca. $-28°$, das synthetisch aus dem β-Methyl-α′-isopropylpimelinsäureester gewonnene hat $[\alpha]_D = +30,20°$.

Verhalten von Menthon im Organismus: Menthon geht im Organismus ev. in eine gepaarte Glykuronsäure über, die jedoch nicht isoliert werden konnte[8]).

Derivate: **Menthonpinakon** $C_9H_{18} \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} \cdot C_9H_{18}$, Schmelzp. 94°, $\alpha_D = -0,48°$ (5 proz. alkoholische Lösung; entsteht bei der Reduktion des Menthons mit Na neben dem Menthol[9]).

Dibrommenthon $C_{10}H_{16}Br_2O$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    CBr
H2C/  \CO
   |   |
H2C\  /CH2
    CBr
    |
    CH3
```

Schmelzp. 79—80°, $[\alpha]_D = +199,4°$ (3,5 proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff); entsteht bei der Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Menthon bei gewöhnlicher Temperatur[10]). — Über ein **Bromprodukt** $C_{10}H_8Br_6O$, Schmelzp. 148—149°, aus Menthon, siehe die Originalarbeit[11]).

Dichlormenthan $C_{10}H_{18}Cl_2$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH
    |
    CH
H2C/  \CCl2
   |   |
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

---

1) Kremers, Amer. Journ. of Pharmacy **59**, 535 [1887]. — Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. **91**, 875 [1907].

2) Moriya, Journ. Chem. Soc. **39**, 77 [1881]. — Atkinson u. Yoshida, Journ. Chem. Soc. **42**, 49 [1882]; siehe auch Beckmann, Annalen d. Chemie **250**, 325 [1888].

3) Martine, Annales de Chim. et de Phys. VIII, **3**, 49 [1904].

4) Einhorn u. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3793 [1901].

5) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 127 [1905].

6) Kötz u. Hesse, Annalen d. Chemie **342**, 306 [1905].

7) Kötz u. Schwarz, Annalen d. Chemie **357**, 209 [1907].

8) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 456 [1902].

9) Beckmann, Annalen d. Chemie **250**, 352 [1889]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, Ref. 321 [1888]; Journ. f. prakt. Chemie II, **55**, 22 [1897].

10) Beckmann u. Eickelberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 418 [1896].

11) v. Baeyer u. Seuffert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 40 [1901].

$Siedep._{60}$ = 150—155°, d_0 = 1,0824; entsteht als leicht zersetzliche Verbindung bei dem Ersatz des O-Atoms im Menthon durch Cl_2. — Durch HCl-Abspaltung bildet sich aus ihm das **Δ^3-Monochlor-3-menthen** $C_{10}H_{17}Cl$, Siedep. 205—208°, d_0 = 0,9833[1]).

Die Oxydation des Menthons mittels Chromsäure oder Kaliumpermanganat führt über die **Ketomenthylsäure** $C_{10}H_{18}O_3$ (vgl. Menthol) zur β-Methyladipinsäure und Säuren mit noch geringerem Kohlenstoffgehalte[2]).

ε-Lacton der 2, 6-Dimethyloctan-3-olsäure $C_{10}H_{18}O_2$

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
       |
      CH—O
   H2C/  CO
   H2C   CH2
      \ /
      CH
       |
      CH3
```

Schmelzp. 46—47°, $Siedep._{15}$ = 135—140°; wurde durch Oxydation des Menthons mit Caroschem Reagens in fast quantitativer Ausbeute erhalten[3]). — Mittels alkoholischer Schwefelsäure gelingt die Spaltung des Lactons zu dem **Äthylester der 2, 6-Dimethyloctan-3-olsäure**.

Bisnitrosomenthon $(C_{10}H_{17}ONO)_2$

```
   H3C   CH3          H3C   CH3
      \ /                \ /
      CH                 CH
       |                  |
       C——   N—O—C
   H2C/ \CO    |      OC/ \CH2
   H2C   CH2   NO H2C   CH2
      \ /                \ /
      CH                 CH
       |                  |
      CH3                CH3
```

Schmelzp. 112,5°; entsteht beim Schütteln von Menthon mit Salzsäure oder in besserer Ausbeute mit Acetylchlorid unter allmählicher Zugabe von Amylnitrit[4]).

Menthonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}O_3N_2$

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
       |
       C————N·OH
   H2C/ \CO   |
   H2C   CH2  NO
      \ /
      CH
       |
      CH3
```

bildet sich als krystallinischer Körper bei der Spaltung des Bisnitrosomenthons mit dem 7fachen Gewicht absoluten, bei 0° mit Salzsäure gesättigten Alkohols.

---

1) Berkenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 693 [1892].

2) Manasse u. Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1818 [1894]. — Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1908 [1900]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 287.

3) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3625 [1899]; **33** 860 [1900].

4) v. Baeyer u. Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1912 [1894]; **28**, 1588 [1895].

Monochlormenthon $C_{10}H_{17}ClO$

$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CCl & \\ H_2C & \diagup\ \diagdown & CO \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Öl, entsteht gleichzeitig mit der Menthonbisnitrosylsäure bei der Spaltung des Bisnitrosomenthons mittels alkoholischer Salzsäure [1]). — Durch HCl-Abspaltung mittels Natriumacetat und Eisessig aus dem Monochlormenthon wurde **Menthenon** $C_{10}H_{16}O$ erhalten.

Ketomenthylsäureoxim $C_{10}H_{19}O_3N$

$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & C:NOH & \\ H_2C & \diagup & COOH \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Schmelzp. 103°; entsteht gleichzeitig mit dem Bisnitrosomenthon bei der Behandlung des Menthons mit salpetriger Säure.

Ketomenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, Siedep.$_{20}$ = 186—187°; aus ihrem eben erwähnten Oxim durch Kochen mit verdünnten Säuren [2]). — Der **Äthylester der Säure** $C_{10}H_{17}O_2 \cdot OC_2H_5$, Siedep.$_{25}$ = 153—155°, spaltet Alkohol ab zum

Diketon $C_{10}H_{16}O_2$

$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CO & \\ HC & \diagup\!\!— & CO \\ | & & \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Siedep.$_{25}$ = 115—116°. — Das **Dioxim des Diketons** $C_{10}H_{16}(:NOH)_2$ schmilzt bei 144°.

Alkoholmenthylsäure $C_{10}H_{20}O_3$, spaltet bei der Destillation Wasser ab [3]); ist das Reduktionsprodukt der Ketomenthylsäure mittels Na und Alkohol.

Nitro-4-menthon $C_{10}H_{17}O_3N$

$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & C \cdot NO_2 & \\ H_2C & \diagup\ \diagdown & CO \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

[1]) v. Baeyer u. Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1912 [1894]; **28**, 1588 [1895].

[2]) v. Baeyer u. Oehler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 27 [1896].

[3]) v. Baeyer u. Oehler, a. a. O. — v. Baeyer u. Seuffert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3620 [1899].

Siedep.$_{15}$ = 135—140°, $d_{20\,0}$ = 1,0591, optisch rechtsdrehend; beim Erhitzen[1]) von Menthon mit Salpetersäure (1,075) auf 100°.

Amido-4-menthon $C_{10}H_{17}O \cdot NH_2$, Siedep. 235—237°, Siedep.$_{15}$ = 125°, $d_{20\,0}$ = 0,9606, $n_{D_{20}}$ = 1,47397; wurde durch Reduktion des Nitro-4-menthons mittels Zinn und Salzsäure erhalten[1]). — Das **Amido-4-menthonoxim** $C_{10}H_{17}(:NOH) \cdot NH_2$ hat Siedep.$_{20}$ = 182—185°; aus ihm entsteht durch Reduktion das **Diamin** $C_{10}H_{18} \cdot (NH_2)_2$ vom Siedep. 240—243°.

Menthonoxim $C_{10}H_{18} : NOH$

```
  H3C   CH3
     \ /
     CH
     |
     CH
H2C/   \C:NOH
H2C\   /CH2
     CH
     |
     CH3
```

existiert in mehreren physikalisch isomeren Formen, die aus den verschiedenen isomeren Menthonen durch Einwirkung von Hydroxylamin dargestellt werden können[2]).

l-Menthonoxim, Schmelzp. 61°, Siedep. 250—251°, $[\alpha]_D$ = —42° 51′ (aus l-Menthon); das **salzsaure Salz** schmilzt bei 118—119°, $[\alpha]_D$ = —61,16°.

d-Menthonoxim ist flüssig, $[\alpha]_D$ = —6,67° (aus d-Menthon); das **salzsaure Salz** schmilzt bei 95—100°, $[\alpha]_D$ = —24,28°.

P-Menthonoxim, Schmelzp. 84—85°, $[\alpha]_D$ = —35,15°, bzw. Schmelzp. 72°, $[\alpha]_D$ = —22,83°; es entsteht aus dem P-Menthon, das, wie oben erwähnt, aus Pulegonhydrobromid synthetisch gewonnen worden war.

Menthonisoxim $C_{10}H_{19}ON$

```
  H3C   CH3
     \ /
     CH
     |
     CH
H2C/   \NH
          \CO
          /
H2C\   /CH2
     CH
     |
     CH3
```

Schmelzp. 119—120°, Siedep. 295°, $[\alpha]_D$ = —52,25° (aus l-Menthon); Schmelzp. 88° (aus d-Menthon); das **salzsaure Salz** des ersteren schmilzt bei 91—93°. Die Darstellung des Isoxims geschieht durch Eintragen des Oxims in konz. Schwefelsäure zuerst unter Kühlung, dann allmählicher Erwärmung, bis alles in Lösung gegangen ist[3]). — Dem Menthonisoxim von oben angegebener Konstitution ist wahrscheinlich in geringer Menge dasjenige mit der NH-Gruppe zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3 beigemengt, da bei der Reaktion auch flüssige Produkte entstehen[4]). Das aus P-Menthonoxim dargestellte Isoxim ist mit dem aus l-Menthon identisch.

Base $C_{10}H_{21}N$

```
  H3C   CH3
     \ /
     CH
     |
     CH
H2C/   \NH
          \CH2
          /
H2C\   /CH2
     CH
     |
     CH3
```

[1]) Konowalow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **27**, 410 [1895]. — Konowalow u. Ischewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1478 [1898].

[2]) Beckmann, Annalen d. Chemie **250**, 329 [1888]; **289**, 382 [1896]; vgl. Wallach, Annalen d. Chemie **276**, 313 [1893]; **277**, 157 [1893].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 156 [1893]; **278**, 304 [1894]; **324**, 301 [1902]; vgl. Beckmann u. Mehrländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1508 [1887]; Annalen d. Chemie **289**, 388 [1896].

[4]) Beckmann, Annalen d. Chemie **312**, 176 [1900].

Siedep. 200—205°; bildet sich bei der Reduktion des Menthonisoxims mittels Na und Amylalkohol[1]). — Als Zwischenprodukt der Reaktion konnte die **Base** $C_{10}H_{21}ON$, $Siedep._{10} = 140$ bis 142°, isoliert werden.

Menthonitril $C_{10}H_{17}N$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    CH
H2C/  CN
 |     |
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 225—226°, $d_{20} = 0{,}8355$, $n_{D_{20}} = 1{,}44406$; aus Menthonoxim durch Wasserabspaltung[2]) mittels P_2O_5 oder durch Behandlung der Lösung des Menthonisoxims in Chloroform mit PCl_5 und Erhitzen des entstehenden Produktes im Vakuum zur Salzsäureabspaltung[3]).

Menthocitronellylamin $C_{10}H_{19}NH_2$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    CH
H2C/  CH2 · NH2
 |     |
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 207—208°, $d_{20} = 0{,}8075$, $n_{D_{20}} = 1{,}45$, $\alpha_D = +1° 10'$ (100 mm Rohr); durch Reduktion des Menthonitrils mit Na und Alkohol, wobei gleichzeitig das

Oxyhydromenthonylamin $C_{10}H_{23}ON$

```
H3C   CH3
   \ /
    COH
    |
    CH2
H2C/  CH2 · NH2
 |     |
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 252—255°, isoliert wurde[4]).

Menthocitronellol $C_{10}H_{20}O$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    CH
H2C/  CH2OH
 |     |
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

$Siedep._7 = 95—105°$, $d_{20} = 0{,}8315$, $n_D = 1{,}44809$, $[\alpha]_D = +2{,}008°$; wurde aus Menthocitronellylamin mittels salpetriger Säure erhalten[4]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **324**, 301 [1902].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 157 [1893].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **278**, 308 [1894].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **278**, 313, 315 [1894].

Menthocitronellal $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 200°, Siedep.$_{16}$ = 86—88°, d_{20} = 0,8455, $n_{D_{20}}$ = 1,43903; ist der dem Menthocitronellol entsprechende Aldehyd und wird durch Oxydation aus ihm gewonnen[1]).

Dimethyl-2, 6-octandiol-2, 8 $C_{10}H_{22}O_2$, Siedep.$_{19}$ = 153—156°; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxyhydromenthonylamin[1]). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es Wasser ab und geht in Menthocitronellol über.

Menthocitronellsäureamid $C_9H_{17} \cdot CONH_2$, Schmelzp. 105—106°; durch Verseifung des Menthonitrils mittels Natriumalkoholat[2]). Bei längere Zeit einwirkender Verseifung geht es über in die

Menthocitronellsäure (Decylensäure) $C_{10}H_{18}O_2$

H_3C CH_3
C
CH
H_2C COOH
H_2C CH_2
CH
CH_3

Siedep. 257—261°, d = 0,918, n_D = 1,45109.

Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$

H_3C CH_3
CH
CH_2
H_2C COOH
H_2C CH_2
CH
CH_3

Siedep. 249—251°, d = 0,905, n_D = 1,4373; aus Menthonoxim durch Erhitzen[3]) mit Kalihydrat während 1 Stunde auf 220—230°. — Das **Decylsäureamid** $C_9H_{19} \cdot CONH_2$ schmilzt bei 108—109°.

Amidodecylsäure $C_{10}H_{21}O_2N$

H_3C CH_3
CH
$CH \cdot NH_2$
H_2C COOH
H_2C CH_2
CH
CH_3

Schmelzp. 194—195°, löslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol oder Äther; entsteht[4]) beim Erwärmen von Menthonisoxim mit der 3fachen Menge 50proz. Salzsäure auf 160°. — **Amidodecylsäureäthylester** $C_{10}H_{20}ON \cdot OC_2H_5$ schmilzt bei 50—53°, Siedep.$_{12}$ = 136—137°.

Menthylamine $C_{10}H_{19}NH_2$

H_3C CH_3
CH
CH
H_2C $CH \cdot NH_2$
H_2C CH_2
CH
CH_3

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **278**, 313, 315 [1894].
2) Wallach, a. a. O.; Annalen d. Chemie **296**, 120 [1897].
3) Wallach, Annalen d. Chemie **278**, 312 [1894]; **296**, 126 [1897].
4) Wallach, Annalen d. Chemie **312**, 199 [1900].

existieren in mehreren physikalisch isomeren Formen, die sich besonders durch ihr optisches Verhalten voneinander unterscheiden.

l-Menthylamin, Siedep.$_{752}$ = 204°, d_0 = 0,8685; durch Reduktion von l-Menthonoxim mittels Na und Alkohol[1]).

l-Menthylaminchlorhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$, Schmelzp. über 280°, $[\alpha]_D$ = —35,66°, in Äther unlöslich.

l-Menthylaminbromhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HBr$, $[\alpha]_D$ = —29,23°, zersetzt sich oberhalb 200°.

l-Menthylaminjodhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HJ$, $[\alpha]_D$ = —24,72°.

Formyl-l-menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot CHO$, Schmelzp. 101—102°, $[\alpha]_D$ = —83,78° (Chloroformlösung), in Äther und Ligroin leichtlöslich.

Acetyl-l-menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$, Schmelzp. 145°, $[\alpha]_D$ = —81,73° (Chloroformlösung).

l-Menthylphenylsulfoharnstoff $C_{10}H_{19}NH \cdot CSNHC_6H_5$, Schmelzp. 135°.

l-Benzylidenmenthylamin $C_{10}H_{19}N : CHC_6H_5$, Schmelzp. 69—70°.

l-o-Oxybenzylidenmenthylamin $C_{10}H_{19}N : CHC_6H_4OH$, Schmelzp. 56—57°.

l-Menthylmethylnitrosamin $C_{10}H_{19}N\langle{}^{CH_3}_{NO}$, Siedep.$_{20}$ = 145—146°.

l-Menthyläthylnitrosamin $C_{10}H_{19}N\langle{}^{C_2H_5}_{NO}$, Schmelzp. 52—53°, Siedep.$_{20}$ = 153—156°.

Dimethyl-l-menthylamin $C_{10}H_{19}N \cdot (CH_3)_2$, $d_{20\,4}$ = 0,8465, $[\alpha]_D$ = —58,66°[2]).

Äthyl-l-menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot C_2H_5$, Siedep. 222—224°, $d_{20\,4}$ = 0,8448, $[\alpha]_D$ = —83,44°; das **Chlorhydrat** schmilzt bei 193,5°[3]).

Diäthyl-l-menthylamin $C_{10}H_{19}N \cdot (C_2H_5)_2$, Siedep.$_{744}$ = 240,5—241°, d_{20} = 0,8487, $[\alpha]_D$ = —114,8°.

l-Menthylcarbamid $C_{10}H_{19}NH \cdot CONH_2$, Schmelzp. 134—136°[4]).

l-Menthylphenylcarbamid $C_{10}H_{19}NH \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 140—141°.

l-Menthylsenföl $C_{10}H_{19}N \cdot CS$, Siedep.$_{12}$ = 138°[5]).

l-Dimenthylthioharnstoff $(C_{10}H_{19}NH)_2 \cdot CS$, Schmelzp. 200°.

Über weitere Derivate des l-Menthylamins siehe die angegebenen Originalarbeiten, sowie besonders die Zusammenstellung der Derivate des l- und des d-Menthylamins von seiten Wallachs[6]).

d-Menthylamin, Siedep. 208—209°, d_{20} = 0,862, n_D = 1,46058; entsteht in Form ihres Formiats beim Erhitzen von l-Menthon mit Ammoniumformiat[7]) während einiger Stunden auf 190—200°.

d-Menthylaminchlorhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$, Schmelzp. 189°, $[\alpha]_D$ = +17,24°, löslich in Äther.

d-Menthylaminbromhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HBr$, Schmelzp. 224° (unter Zersetzung), $[\alpha]_D$ = +13,83°.

d-Menthylaminjodhydrat $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HJ$, Schmelzp. 270° (unter Zersetzung), $[\alpha]_D$ = +11,79°.

Formyl-d-menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot CHO$, Schmelzp. 117—118°, $[\alpha]_D$ = +54,11° (Chloroformlösung), in Äther und Ligroin schwerlöslich.

Acetyl-d-menthylamin $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$, Schmelzp. 168°, $[\alpha]_D$ = +50,57° (Chloroformlösung).

Trimethyl-d-menthylammoniumjodid $C_{10}H_{19}N \cdot (CH_3)_3J$, Schmelzp. 160°.

d-Dimenthylamin $(C_{10}H_{19})_2 \cdot NH$, Siedep.$_{45}$ = 220—222°[8]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **276**, 300 [1893]. — Wallach u. Kuthe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3313 [1892]; vgl. Andrees u. Andrejew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 560 [1891]; **25**, Ref. 619 [1892].

[2]) Tschugaeff, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1238; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **34**, 606 [1902].

[3]) Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **27**, 524 [1895].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 281 [1898].

[5]) v. Braun u. Rumpf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 832 [1902].

[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **276**, 319 [1893].

[7]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3992 [1891]; Annalen d. Chemie **300**, 283 [1898]; **343**, 67 [1905]; vgl. Wallach u. Kuthe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3313 [1892].

[8]) Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **31**, 894 [1899].

d-Menthylcarbamid $C_{10}H_{19}NH \cdot CONH_2$, Schmelzp. 155—156°.

d-Menthylphenylcarbamid $C_{10}H_{19}NH \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 178,5—179°.

P-l-Menthylamin, aus dem Pulegonhydrobromid usw. dargestellt, ist, wie oben bereits erwähnt, mit l-Menthylamin identisch[1]).

P-d-Menthylamin, aus P-Menthon durch Behandlung mit Ammoniumformiat im Rohr bei 190—200° dargestellt, ist identisch mit d-Menthylamin.

Über die Isomerie der Menthylamine, die nach den verschiedenen angegebenen Verfahren gewonnen wurden, siehe die Originalarbeit von Tutin und Kipping[2]).

Menthonsemicarbazon $C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$, Schmelzp. zwischen 178—193° je nach der Einheitlichkeit des zur Darstellung verwandten l- oder d-Menthons[3]). — Das P-Menthonsemicarbazon schmilzt bei 177°.

Menthonthiosemicarbazon $C_{10}H_{18} : NNHCSNH_2$, Schmelzp. 155—157°[4]).

Menthonsemioxamazon $C_{10}H_{18} : NNHCOCONH_2$, Schmelzp. 177°[5]).

Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/  \CO
        |
H2C\  /C : CHOH
    CH
     |
    CH3
```

Siedep. 250—252°, Siedep.$_{12-13}$ = 121°, d_{15} = 1,002, leichtlöslich in wässerigen Alkalien, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rosaviolett gefärbt; es entsteht bei der Einwirkung von Amylformiat auf Natriummenthon in der Kälte[6]). — **Acetat des Oxymethylenmenthons** $C_{10}H_{16}O : CHO \cdot COCH_3$, Siedep.$_{12-13}$ = 160—162°. — **Benzoat des Oxymethylenmenthons** $C_{10}H_{16}O : CHO \cdot COC_6H_5$, Schmelzp. 75—76°. — **Oxymethylenmenthonmethyläther** $C_{10}H_{16}O : CHO \cdot CH_3$, Siedep. 250—270°.

Menthylglykol $C_{11}H_{22}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/  \CHOH
H2C\  /CH · CH2OH
    CH
     |
    CH3
```

Schmelzp. 76—78° (cis-Verb.), Schmelzp. 103—104° (trans-Verb.), Siedep.$_{16}$ = 164—167°; entsteht bei der Reduktion des Oxymethylenmenthons mittels Na und Alkohol[7]). Die cis-Verbindung spaltet leicht Wasser ab unter Bildung des Dihydromenthylcarbinols $C_{11}H_{20}O$ vom Siedep.$_{18}$ = 99—101°.

Oxymethylenmenthonsemicarbazon $C_8H_{16}\left\langle\begin{matrix} C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ C : CHOH \end{matrix}\right.$, Schmelzp. 167 bis 169°; aus Oxymethylenmenthon und Semicarbazid[8]).

---

[1]) Martine, Annales de Chim. et de Phys. VIII, **3**, 49 [1904].

[2]) Tutin u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **85**, 65 [1904].

[3]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1963 [1895]; Annalen d. Chemie **300**, 285 [1898]. — Beckmann, Annalen d. Chemie **289**, 366 [1896].

[4]) Neuberg u. Neimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2053 [1902].

[5]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 593 [1897].

[6]) Bishop, Claisen u. Sinclair, Annalen d. Chemie **281**, 394 [1894].

[7]) Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 123 909.

[8]) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 121 [1903].

Cyclisches Semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_3$

$$
\begin{array}{l}
H_3C\diagdown\diagup CH_3 \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CH \\
H_2C\diagup\diagdown C:N \quad NCONH_2 \\
H_2C\diagdown\diagup C:CH \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CH_3
\end{array}
$$

Schmelzp. 117—118°, erstarrt darauf wieder und schmilzt dann bei 143—144°; entsteht beim Zusatz von konz. Schwefelsäure zu der Lösung des Oxymethylenmenthonsemicarbazons in Eisessig[1]).

Menthonpyrazol $C_8H_{16}\langle\begin{matrix} C:N \\ C:CH \end{matrix}\rangle NH$ bildet sich aus dem eben erwähnten cyclischen Semicarbazon beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Kohlensäure und Ammoniak abgespalten werden[1]). — Das **Platindoppelsalz des Mentholpyrazols** $(C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ schmilzt bei 216°.

Benzylidenmenthon $C_{17}H_{22}O$

$$
\begin{array}{l}
H_3C\diagdown\diagup CH_3 \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CH \\
H_2C\diagup\diagdown CO \\
H_2C\diagdown\diagup C:CHC_6H_5 \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CH_3
\end{array}
$$

Siedep.$_{12}$ = 188—189°; durch Kondensation von Menthon mit Benzaldehyd unter Einleiten von HCl-Gas usw.[2]). — Das **Hydrochlorid** $C_{17}H_{22}O \cdot HCl$ schmilzt bei 140°. — Das **Hydrobromid** $C_{17}H_{22}O \cdot HBr$ schmilzt bei 115—116°.

Benzylmenthol $C_8H_{16}\langle\begin{matrix} CHOH \\ CH \cdot CH_2C_6H_5 \end{matrix}$, erstarrt zum Teil, Schmelzp. 111—112°, Siedep.$_{10}$ = 181—183°, $d_{20} = 0{,}9904$, $n_D = 1{,}5255$; durch Reduktion des Benzylidenmenthons[3]).

Hydroxylaminanlagerungsprodukt an Benzylidenmenthon $C_{17}H_{25}O_2N$

$$
\begin{array}{l}
H_3C\diagdown\diagup CH_3 \\
\quad CH \\
\quad | \\
\quad CH \\
H_2C\diagup\diagdown CO \\
H_2C\diagdown\diagup CH \cdot CHC_6H_5 \\
\quad CH \qquad\quad | \\
\quad | \qquad\quad NHOH \\
\quad CH_3
\end{array}
$$

Schmelzp. 162°; entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzylidenmenthon, indem die CO-Gruppe intakt bleibt[4]). — Durch Reduktion dieses Anlagerungsproduktes mittels Na und Alkohol entstand das

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 121 [1903].

[2]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1599 [1896]. — Martine, Compt. rend. **133**, 41 [1901]; **134**, 1437 [1902].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 261 [1899]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 234 [1904].

[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 234 [1904]; vgl. Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1599 [1896]. — Martine, a. O. O.; Annales de Chim. et de Phys. VIII, **3**, 49 [1904].

Dihydrobenzylidenmenthylamin $C_8H_{16}\langle{}^{CHOH}_{CH \cdot CHC_6H_5 \cdot NH_2}$. Siedep.$_{15}$ = 202—206°, d_{20} = 1,013, n_D = 1,5255.

Menthoäthylphenylmethan $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot CH\langle{}^{C_2H_5}_{C_6H_5}}$, Schmelzp. 102,5—103,5°; entsteht aus Benzylidenmenthon in ätherischer Lösung mit Mg und Bromäthyl[1]). — In gleicher Weise wurde das

Menthodiphenylmethan $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot CH\langle{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}}$, Schmelzp. 139—140°, dargestellt.

Anisylidenmenthon $C_{10}H_{16}O : CHC_6H_4OCH_3$, Schmelzp. 115—116°, linksdrehend; aus Menthonnatrium und Anisaldehyd[2]).

Piperonylidenmenthon $C_{10}H_{16}O : CHC_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$, Siedep.$_{15}$ = 220° [2]).

Methylmenthon $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot CH_3}$, Siedep.$_{15}$ = 96—97°, d_{18} = 0,9171, $[\alpha]_D$ = +44,15°. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{20} : NNHCONH_2$ schmilzt bei 203—204° [3]).

Äthylmenthon $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot C_2H_5}$, Siedep.$_{15}$ = 106—108°, d_{18} = 0,9208, $[\alpha]_D$ = +82,32° [3]).

Propylmenthon $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot C_3H_7}$, Siedep.$_{19}$ = 128—132° [3]).

Isoamylmenthon $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot C_5H_{11}}$, Siedep.$_{10}$ = 138—143° [3]).

Allylmenthon $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot C_3H_5}$, Siedep.$_{20}$ = 134—137° [3]).

Menthondicarbonsäure $C_{10}H_{16}O \cdot (COOH)_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C · COOH
H2C   CO
H2C   CH · COOH
   \ /
   CH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 128,5° (Brühl), Schmelzp. 140—141° (Oddo); entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine gut gekühlte Lösung von Menthonnatrium in Äther[4]). — Gleichzeitig bildet sich neben der Dicarbonsäure die

Menthonmonocarbonsäure-2 $C_8H_{16}\langle{}^{CO}_{CH \cdot COOH}$. Öl, das sich beim Erhitzen zersetzt.

Sekundäres Nitrosomenthon $C_{10}H_{16}O : NOH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C / \ CO
H2C    C : NOH
   \ /
   CH
   |
   CH3
```

[1]) Boedtker, Compt. rend. **145**, 329 [1907].
[2]) Martine, Annales de Chim. et de Phys. VIII, **3**, 49 [1904].
[3]) Martine, a. a. O. — Haller, Compt. rend. **138**, 1139 [1904].
[4]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3396 [1891]. — Oddo, Gazetta chimica ital. **27**, II, 97 [1897].

Öl, das sich in Alkalien löst; es entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf in Wasser suspendierte Monocarbonsäure[1]). — Durch Reduktion des Nitrosomenthons mit Zinkstaub in Eisessiglösung entsteht ein

Amido-2-menthon $C_{10}H_{17}O \cdot NH_2$ als Öl; das **Chlorhydrat der Base** hat Schmelzp. 181 bis 183°.

Thiomenthon $C_{10}H_{18}S$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \CS
   |
H2C\ /CH2
   CH
   |
   CH3
```

Siedep. 217—220°, $d_{15\,15} = 0{,}9398$, rötliche Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von H_2S zersetzt[2]); entsteht neben Menthon und bimolekularen Menthensulfiden bei der Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Menthon bei 140°.

Wird Menthon mit $[\alpha]_D = -22{,}4°$ längere Zeit mit Essigsäureanhydrid auf 240° erhitzt, so bildet sich der Ester des 1-Methyl-4-methoäthylcyclohexen-(2 oder 3)-ol-3, $\text{Siedep.}_{11} = 98°$, $\alpha_D = +13{,}3°$ (20 mm-Rohr). Aus letzterem entsteht beim Verseifen ein rechtsdrehendes Menthon vom Siedep. 206°, $\alpha_D = +1{,}54°$ (20 mm-Rohr), wonach die Annahme einer intermediären Enolisierung beim Drehungswechsel, die bereits von Beckmann[3]) ausgesprochen worden war, an Wahrscheinlichkeit gewinnt[4]).

Pulegon = p-Menthen-4 (8)-on-3.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    C
H2C/ \CO
   |
H2C\ /CH2
   CH
   |
   CH3
```

Vorkommen: Im spanischen Poleiöl[5]) (*Mentha pulegium* L.), amerikanischen Poleiöl oder Penny-Royalöl[6]) (*Hedeoma pulegioides* Persoon), im kanadischen Minzöl[7]) (*Mentha canadensis* L.), im Öl von *Pycnanthemum lanceolatum* Pursh.[8]), im Öl aus *Bystropogon origanifolius* l'Hérit[9]), aus *Calamintha nepeta*[10]), im Öl von *Amaracus dictamnus* Benth.[11]), im javanischen Pfefferminzöl[12]) (*Mentha javanica* Bl.).

---

1) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3396 [1891]. — Oddo, Gazetta chimica ital. **27**, II, 97 [1897].
2) Speranski, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **38**, 1346 [1906].
3) Beckmann, Annalen d. Chemie **250**, 366 [1888].
4) Mannich u. Hâncu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 564 [1908].
5) Kane, Annalen d. Chemie **32**, 286 [1839]. — Beckmann u. Pleißner, Annalen d. Chemie **262**, 1 [1891]; vgl. Umney u. Bennet, Pharmac. Journ. **75**, 861 [1905].
6) Habhegger, Amer. Journ. of Pharmacy **65**, 417 [1893]. — Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. **91**, 875 [1907].
7) Gage, Pharmac. Review **16**, 412 [1898].
8) Cornell, Pharmac. Review **14**, 32 [1896]. — Alden, Pharmac. Review **16**, 414 [1898].
9) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1902**, 87.
10) Genvresse u. Chablay, Chem.-Ztg. **26**, 501 [1902]; Compt. rend. **136**, 387 [1903].
11) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1906**, 85.
12) van der Wielen, Apoth.-Ztg. **19**, 930 [1904].

Darstellung: Pulegon ist durch Kochen des Isopulegons mit verdünnter Barytlösung dargestellt worden[1]).

Eigenschaften: Siedep. 221—222°, d = 0,936, n_D = 1,4846, $[\alpha]_D$ = +22,89° (aus Poleiöl)[2]); über das kryoskopische Verhalten des Pulegons[3]) sowie über die Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption[4]) vgl. die Originalarbeiten.

Verhalten des Pulegons im Organismus: Ob das in den Organismus eingeführte Pulegon in eine gepaarte Glykuronsäure verwandelt wird, konnte nicht entschieden werden, da das Reaktionsprodukt nicht in reinem Zustande zu isolieren war[5]).

Derivate: **Menthol** $C_{10}H_{20}O$ und **Menthon** $C_{10}H_{18}O$ entstehen durch Reduktion des Pulegons mittels Natrium in abs. ätherischer Lösung[6]) bzw. beim Überleiten von Pulegon über Nickel im Wasserdampfstrom unter Erwärmung[7]). Auch der dem Pulegon entsprechende Alkohol **Pulegol** $C_{10}H_{18}O$ ist ev. durch Reduktion des Pulegons mittels Na und Alkohol dargestellt worden[8]).

Bispulegon $C_{20}H_{34}O_2$, Schmelzp. 118—119°, Siedep.$_{18}$ = 230—232°; entsteht bei der Reduktion des Pulegons mit Aluminiumamalgam[9]).

Pulegonhydrochlorid $C_{10}H_{16}O \cdot HCl$, Schmelzp. 24—25°; aus Pulegon und Eisessigchlorwasserstoffsäure[10]).

Pulegonhydrobromid $C_{10}H_{16}O \cdot HBr$

```
H3C   CH3
   \ /
   CBr
    |
    CH
H2C/  \CO
H2C\  /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 40,5°, $[\alpha]_D$ = —33,38°; aus Pulegon in petrolätherischer Lösung[11]) und HBr; aus ihr können durch Abspaltung von HBr Pulegon oder Isopulegon gewonnen werden[12]). — **Pulegonhydrobromidoxim** $C_{10}H_{16}$ (:NOH) · HBr hat Schmelzp. 38°.

Pulegondibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$, Öl; beim Hinzufügen von 2 Atomen Br zu einer Lösung von Pulegon in Eisessig[13]).

Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    C
H2C/  |COOH
H2C\  /CH
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{13}$ = 150—155°, d_{19} = 1,007, n_D = 1,48071; durch Erwärmen von Pulegondibromid mit Natriummethylat[14]).

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 29 [1897].
[2]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1965 [1895].
[3]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 533 [1898].
[4]) Drude, Physikal. Chemie **23**, 310 [1897].
[5]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 456 [1902].
[6]) Beckmann u. Pleißner, Annalen d. Chemie **262**, 30 [1891].
[7]) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 1298 [1905].
[8]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 914 [1896].
[9]) Harries u. Roeder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3367 [1899].
[10]) v. Baeyer u. Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 653 [1895].
[11]) Beckmann u. Pleißner, Annalen d. Chemie **262**, 21 [1891].
[12]) Harries u. Roeder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3368 [1899].
[13]) Wallach, Annalen d. Chemie **289**, 349 [1896]; vgl. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2564 [1899]. — Barbier, Compt. rend. **114**, 126 [1892].
[14]) Wallach, Annalen d. Chemie **327**, 125 [1903]. — Bouveault u. Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 307 [1902].

Pulegensäureamid $C_{10}H_{15}O \cdot NH_2$, Schmelzp. 121°; durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Pulegensäure im Rohr auf 180°[1]).

Pulegensäurenitril $C_{10}H_{15}N$, Siedep. 218—220°, $d_{22} = 0{,}8935$, $n_D = 1{,}47047$; entsteht beim Kochen des Amids mit P_2O_5 am Rückflußkühler[1]).

Pulegensäureanilid $C_{10}H_{15}O \cdot NHC_6H_5$, Schmelzp. 124°; aus dem Säurechlorid und Anilin in ätherischer Lösung[1]).

Pulegensäure-p-toluidid $C_{10}H_{15}O \cdot NHC_6H_4CH_3$, Schmelzp. 143; aus dem Säurechlorid und p-Toluidin[2]).

Pulegensäuremethylester $C_{10}H_{15}O \cdot OCH_3$, Siedep.$_{30}$ = 114—115°, $d_{20} = 0{,}97$, $n_D = 1{,}4665$; aus Pulegensäure und Methylalkohol durch Kondensation mittels konz. Schwefelsäure[1]) oder aus dem Hydrochlorpulegensäuremethylester durch Abspaltung von HCl.

Hydrochlorpulegensäuremethylester $C_{10}H_{15}O \cdot OCH_3 \cdot HCl$, Siedep.$_{12}$ = 113—116°; durch Einleiten von HCl-Gas in eine methylalkoholische Lösung von Pulegensäure[2]).

Dioxydihydropulegensäuremethylester $C_{10}H_{15}(OH)_2O \cdot OCH_3$, Schmelzp. 118—119°; entsteht durch gemäßigte Oxydation des Pulegensäuremethylesters mittels Kaliumpermanganat[2]). — Die dem Ester entsprechende **Dioxydihydropulegensäure** ist nicht beständig, sondern geht in ein **Oxylacton** $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 129—130°, über, das bei der Oxydation der Pulegensäure gleichfalls erhalten wurde.

Pulegensäurelacton $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 30—31°, Siedep.$_{12}$ = 126—128°; entsteht beim Kochen von Pulegensäure mit 20 proz. Schwefelsäure[3]). Ein isomeres **Lacton** wurde bei der Darstellung der Pulegensäure als Nebenprodukt erhalten: Schmelzp. 79—80°, Siedepunkt$_{15}$ = 128—130°[4]).

Pulegensäurechlorid $C_{10}H_{15}COCl$ entsteht als Öl bei der Behandlung der Pulegensäure mit PCl_5[5]).

Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
    C——————O
    |      |
   COH     |
H2C/ \    /CO
H2C|  \  /CH
    \ /
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 129—130°; aus Pulegensäure und 4 proz. Kaliumpermanganatlösung[6]).

Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$, Schmelzp. 95°, Siedep. 265—268°, Siedep.$_{15}$ = 128—131°; durch Ersatz der OH-Gruppe eben genannten Oxylactons durch Cl- und HCl-Abspaltung gewonnen[6]).

Pulenon $C_9H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
H2C/ \CO
H2C|  /CH2
    \ /
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 183°, $d_{21} = 0{,}8925$, $n_D = 1{,}44506$; durch Erwärmen genannten Oxylactons $C_{10}H_{16}O_3$ mit konz. Schwefelsäure[7]). — **Pulenonoxim** $C_9H_{16} : NOH$, Schmelzp. 94°, Siedep.$_{12}$ = 117°. — **Pulenonsemicarbazon** $C_9H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 169—170°.

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **327**, 125 [1903]. — Bouveault u. Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27** 307 [1902].
2) Wallach, Annalen d. Chemie **289**, 352 [1896]; **300**, 260 [1898].
3) Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 261 [1898]; **327**, 128 [1903].
4) Bouveault u. Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 307 [1902].
5) Wallach, Annalen d. Chemie **327**, 128 [1903].
6) Wallach, Annalen d. Chemie **289**, 353 [1896]; **300**, 264 [1898].
7) Wallach, a. a. O.; Annalen d. Chemie **329**, 85 [1903].

Pulenol $C_9H_{18}O$, Siedep. 187—189°, $d_{20} = 0,8955$, $n_D = 1,4569$; durch Reduktion des Pulenons[1]). — **Pulenolphenylurethan** $C_9H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. ca. 90°.

Pulenonisoxim $C_9H_{17}ON$, Schmelzp. 96—97°, $Siedep._{27} = 145—150°$; durch Isomerisation des Pulenonoxims mittels Phosphoroxychlorid[1]).

Durch Aboxydation des Pulenons mit Kaliumpermanganat wurden Nonylensäure und β-Methylglutarsäure sowie Aceton erhalten[1]).

Pulegen C_9H_{16}

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \\
 |    
H2C\  /CH
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 138—140°, $d_{22} = 0,791$, $n_D = 1,438$; durch Destillation der Pulegensäure unter gewöhnlichem Druck[2]). — **Bisnitrosochlorid** $(C_9H_{16} \cdot NOCl)_2$, Schmelzp. 74—75°; **Piperidinbase** aus letzterem $C_9H_{16}ON \cdot NC_5H_{10}$ schmilzt bei 106—107°.

Pulegenonoxim $C_9H_{14} : NOH$; durch Kochen des Pulegenbisnitrosochlorids mit Natriummethylat[2]).

Pulegenon $C_9H_{14}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
HC// \
 |
H2C\  /CO
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 189—190°, $d_{20} = 0,914$, $n_D = 1,4645$; aus eben erwähntem Pulegenonoxim mit verdünnter Schwefelsäure[3]).

Dihydropulegenol $C_9H_{18}O$, $Siedep._{15} = 77—78°$; durch Reduktion des Pulegenons mittels Na und Alkohol[3]).

Dihydropulegenon $C_9H_{16}O$, Siedep. 188—189°, $d_{20} = 0,889$, $n_D = 1,4439$; entsteht bei der Oxydation des Dihydropulegenols mit Chromsäure in Eisessiglösung. — **Dihydropulegenonoxim**, Schmelzp. 77—78°. — **Dihydropulegenonsemicarbazon** $C_9H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 193—195°.

Ketosäure $C_9H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    CO
H2C/
 |
H2C\  /COOH
    CH
    |
    CH3
```

$Siedep._{15} = 164°$; durch Oxydation des Pulegens mit Kaliumpermanganat[3]). — **Oximsäure** $C_9H_{16}O_2 : NOH$ hat Schmelzp. 66—67°. — **Semicarbazonsäure** $C_9H_{16}O_2 : NNHCONH_2$ hat Schmelzp. 164°. — Die Oxydation der Ketosäure mit unterbromiger Säure führte zur α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$ und Methylbernsteinsäure $C_5H_8O_4$.

---

[1]) Wallach, a. a. O.; Annalen d. Chemie **329**, 85 [1903].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **289**, 353 [1896]; **327**, 113 [1903].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **289**, 353 [1896]; **327**, 113 [1903].

Pulegonchlorid $C_{10}H_{15}Cl$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    ||
    C
H2C/ \CCl
H2C\ /CH
    CH
    |
    CH3
```

$d_{19} = 0{,}983$, $n_D = 1{,}49928$; aus Pulegon und PCl_5 unter sofortiger HCl-Abspaltung[1]).

Methylhexanon-3 $C_7H_{12}O$

```
    CH2
H2C/ \CO
H2C   CH2
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 169°, $d_{21} = 0{,}915$, $n_D = 1{,}4456$; wurde durch hydrolytische Spaltung des Pulegons erhalten entweder durch Erhitzen des Pulegons mit Ameisensäure am Rückflußkühler oder durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven[2]), ferner durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure[3]) oder durch kurze Einwirkung konz. Schwefelsäure[4]).

Durch Oxydation des Pulegons mit Kaliumpermanganat wurde **β-Methyladipinsäure** erhalten[5]).

Pulegonoxim $C_{10}H_{16} : NOH$, Schmelzp. 123—124°, Siedep.$_{48}$ = 170°, $[\alpha]_D =$ — 25,833°; es entsteht in guter Ausbeute nach dem von Wallach[6]) angegebenen Verfahren aus Pulegon und Hydroxylaminchlorhydrat beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf ca. 80°; jedoch tritt bei der Reaktion eine teilweise Isomerisierung zu Isopulegon ein.

Hydroxylaminopulegon $C_{10}H_{16}O \cdot NH_2OH$

```
H3C   CH3
   \ /
    C · NHOH
    |
    CH
H2C/ \CO
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 157—158°, optisch aktiv; aus Pulegon und Hydroxylamin in neutraler alkoholischer Lösung[7]). — Die **Salzsäureverbindung** hat Schmelzp. 117—118°. — Die **Bromwasserstoffverbindung** hat Schmelzp. 111°. — Der **Benzoylester** hat Schmelzp. 137—138°. — Der **Acetylester** hat Schmelzp. 149°.

---

[1]) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2564 [1899].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **289**, 338 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3338 [1899]; vgl. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2567 [1899].

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 917 [1896].

[4]) Zelinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1532 [1897].

[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3515 [1892].

[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 133, 160 [1893]; **289**, 347 [1896]; **365**, 240 [1909].

[7]) Beckmann u. Pleißner, Annalen d. Chemie **262**, 6 [1891]. — Harries u. Roeder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1809 [1898].

8-Nitrosomenthon $C_{10}H_{17}O_2N$

```
H3C   CH3
   \ /
    C · NO
    |
    CH
H2C/ \CO
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 96°; aus Hydroxylaminopulegon durch Oxydation[1]).

8-Nitromenthon $C_{10}H_{17}O \cdot NO_2$, Schmelzp. 80°; durch Oxydation des 8-Nitrosomenthons mittels Salpetersäure[1]).

8-Aminomenthon (Pulegonamin) $C_{10}H_{17}O \cdot NH_2$, Siedep.$_{10}$ = 99—100°, d_{20} = 0,962, n_D = 1,4757, α_D = +18° 45′; durch Reduktion des Hydroxylaminopulegons[2]).

α-Anhydropulegonhydroxylamin $C_{10}H_{17}ON$

```
H3C   CH3
   \ /
    C\
    | >NH
    C/
H2C/ \CO
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_8$ = 91°, d_{20} = 0,9731, n_D = 1,4757, optisch rechtsdrehend, löslich in kaltem Wasser, entsteht[3]) beim Erhitzen von Hydroxylaminopulegon mit konz. Säuren auf 50—100°. — **Phenylthioharnstoff der Base** $C_{10}H_{16}O \cdot NCSNHC_6H_5$ hat Schmelzp. 134°. — Das **Pikrat der Base** $C_{10}H_{17}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ hat Schmelzp. 152°. — **Oxim** $C_{10}H_{17}N : NOH$, Schmelzp. 181°. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{17}N : NNHCONH_2$, Schmelzp. 153—154°. — **Benzolsulfonylverbindung** $C_{10}H_{16}ON \cdot C_6H_5SO_2$, Schmelzp. 120°. — **Methylbase** $C_{10}H_{16}ON \cdot CH_3$, Siedep.$_9$ = 102—104°, d_{20} = 0,968, n_D = 1,48.

Alkaminbase $C_{10}H_{21}ON$

```
H3C   CH3
   \ /
    CH · NH2
    |
    CH
H2C/ \CHOH
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{13}$ = 134—135°, d_{20} = 0,9646, n_D = 1,4815; durch Reduktion des α-Anhydropulegonhydroxylamins[3]). Als Zwischenprodukt der Reduktion konnte das 8-Aminomenthon $C_{10}H_{19}ON$ isoliert werden.

Pulegondioxim (Hydroxylaminopulegonoxim) $C_{10}H_{16} : NOH \cdot NH_2OH$

```
H3C   CH3
   \ /
    C · NHOH
    |
    CH
H2C/ \C : NOH
H2C\ /CH2
    CH
    |
    CH3
```

---

[1]) Harries u. Roeder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1809 [1898]; **32**, 3357 [1899].

[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2288 [1904].

[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 950, 2282 [1904]; vgl. Harries u. Roy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1341 [1904].

Schmelzp. 118°; entsteht neben dem Hydroxylaminopulegon bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Pulegon[1]). Das Dioxim kann durch Reduktion in die **Diaminbase** $C_{10}H_{22}N_2$, $Siedep._{10}$ = 118—121°, d_{20} = 0,956, n_D = 1,489, übergeführt werden.

Pulegonsemicarbazon $C_{10}H_{16}$: $NNHCONH_2$, Schmelzp. 172°; aus Pulegon und Semicarbazid[2]).

Pulegonphenylcarbaminsäurehydrazon $C_{10}H_{16}$: $NNHCONHC_6H_5$, Schmelzp. 132 bis 133°; aus Pulegonsemicarbazon durch Erwärmen mit Anilin[3]).

Bisnitrosopulegon $(C_{10}H_{15}ONO)_2$

```
H3C  CH3                 H3C  CH3
   \/                       \/
   C                        C
   ||                       ||
   C                        C
H2C/ \CO                 OC/ \CH2
H2C\ /CH — N — O — HC\ /CH2
   CH      |             CH
   |       NO            |
   CH3                   CH3
```

Schmelzp. 81,5°; aus Pulegon in Ligroinlösung, Amylnitrit und Salzsäure unter Kühlung[4]).

Isonitrosopulegon $C_{10}H_{15}O_2N$

```
H3C  CH3
   \/
   C
   ||
   C
H2C/ \CO
H2C\ /C:NOH
   CH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 122—127°, strohgelbe Nadeln; aus dem Bisnitrosopulegon beim Kochen mit Natronlauge[4]).

Pulegonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}O_3N_2$

```
H3C  CH3
   \/
   C
   ||
   C
H2C/ \CO
H2C\ /CH · N · OH
   CH      |
   |       NO
   CH3
```

Schmelzp. 115—116°; entsteht durch Zersetzung des Bisnitrosopulegons mit Säuren[4]) neben dem 2-Chlorpulegon $C_{10}H_{15}OCl$, Schmelzp. 124—125°.

Cyclomethylhexylamin $C_7H_{13}NH_2$

```
     CH2
H2C/   \CH · NH2
H2C\   /CH2
     CH
     |
     CH3
```

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 146 [1905].

[2]) v. Baeyer u. Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 653 [1895]; vgl. Rupe u. Schlochoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4381 [1903].

[3]) Borsche u. Merkwitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3177 [1904].

[4]) v. Baeyer u. Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 654 [1895]. — v. Baeyer u. Prentice, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1078 [1896]; vgl. Gage, Pharmac. Review **16**, 412 [1898].

Siedep. 160—170°; entstand bei der Einwirkung von Ammoniumformiat im Rohr auf Pulegon[1]) neben dem

Dicyclomethylhexylamin $(C_7H_{13})_2NH$ vom Siedep. 273°.

Pulegonaceton $C_{10}H_{16} : CHCOCH_3$, Schmelzp. 72—73°, $Siedep._8 = 148—153°$; aus Pulegon und Acetessigester, gelöst in Eisessig, mittels Chlorzink[2]). — Das **Oxim des Pulegonacetons** $C_{13}H_{20} : NOH$ schmilzt bei 134—135°.

Pulegonmalonsäuredimethylester $C_{15}H_{24}O_5$, Schmelzp. 49°, $Siedep._{15} = 187°$, und

Pulegonmalonsäurediäthylester $C_{17}H_{28}O_5$, $Siedep._{25} = 209—210°$, entstehen[3]) aus Pulegon und Natriummalonsäureester usw.

Pulegonessigsäureäthylester $C_{14}H_{24}O_3$, $Siedep._9 = 142°$, $d_{0/4} = 1,0202$; aus Pulegon und Jodessigsäureäthylester in Gegenwart von Zinkpulver unter Erwärmung auf dem Wasserbade[4]).

Durch Einwirkung von HCl auf Pulegon wurde eine

Verbindung $C_{11}H_{17}ON$, Schmelzp. 160,5°, erhalten[5]), für welche eine Konstitutionsformel:

```
H3C   CH3
   \ /
    C——CO
    |   |
    C   NH
H2C/ \C/
H2C   CH2
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

aufgestellt wurde[6]).

Über die Darstellung des **3-Methylpulegols** aus Pulegon und Methylmagnesiumjodid siehe die Originalarbeit[7]).

Dihydrocarvon = p-Menthen-8(9)-on-2.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$$C_{10}H_{16}O.$$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C   CO
   \ /
    CH
    |
    CH3
```

Vorkommen: Das Dihydrocarvon wurde im Laboratorium der Firma Schimmel & Co.[8]) in dem Kümmelöl (*Carum carvi* L.) aufgefunden und konnte in den um ca. 220° siedenden Anteilen des Rohöls durch das Oxim $C_{10}H_{16} : NOH$, sowie Dibromid $C_{10}H_{15}BrO \cdot HBr$ charakterisiert werden. Zum weiteren Nachweis des Dihydrocarvons eignen sich sein Semicarbazon oder seine Bisulfitverbindung.

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 122 [1892]; **289**, 340 [1896].

[2]) Barbier, Compt. rend. **127**, 870 [1898].

[3]) Vorländer u. Gaertner, Annalen d. Chemie **303**, 7, 21 [1898]; vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3185 [1900]; Annalen d. Chemie **345**, 158, 188 [1906].

[4]) Tétry, Bulletin de la Soc. chim. III, **27**, 598 [1902].

[5]) Hann u. Lapworth, Proc. Journ. Chem. Soc. **20**, 54.

[6]) Clarke u. Lapworth, Journ. Chem. Soc. **89**, 1869 [1906].

[7]) Rupe u. Emmerich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1750 [1908].

[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 50.

Darstellung: Durch Oxydation des Dihydrocarveols mittels Chromsäure[1][2]), aus Carvon durch Reduktion mit wässerigem oder alkoholischem Alkali und Zinkstaub bzw. in Eisessiglösung mit Zinkstaub[3]). Die so erhaltenen Produkte sind optisch aktiv, während aus dem Nitrosopinendibromid mittels Zinkstaub und Eisessig i-Dihydrocarvon entsteht[4])[5]).

Eigenschaften: $Siedep._{760} = 221—222°$, $Siedep._{18} = 104°$, $d_{19} = 0{,}928$, $n_D = 1{,}47174$, $\alpha_D = -16° 17'$ (aus Kümmelöl).

Derivate: Reduktion des Dihydrocarvons in alkalischer oder saurer Lösung führt zum **Dihydrocarveol** $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 224—225°, $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}48168$ (vgl. dieses Molekül).

Dihydrocarvon-Pinakon $C_9H_{14} \cdot C — C \cdot C_9H_{14}$ (mit OH OH an den beiden C), Schmelzp. 148—149°, durch Reduktion des Carvons mittels Zinkstaub und Natronlauge[6]).

Dibrom-1, 8-tetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}Br_2O$

H_3C CH_3
CBr
|
CH
H_2C CH_2
H_2C CO
CBr
|
CH_3

Schmelzp. 69—70° (optisch aktiv), Schmelzp. 96—97° (optisch inaktiv), triklin; durch Hinzufügen von Brom zu Dihydrocarvon, das in Eisessig-Bromwasserstoffsäure gelöst ist[7]), ferner durch Spaltung des Bisnitrosohydrobromdicarvons $(C_{10}H_{16}OBrNO)_2$ mittels Halogenwasserstoffsäure[8]), sowie aus dem 1, 2, 8-Trioxy-p-menthan mittels Eisessig-Bromwasserstoffsäure und Brom[9]).

Oxybrom-1, 8-tetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}(OH)BrO$

H_3C CH_3
CBr
|
CH
H_2C CH_2
H_2C CO
COH
|
CH_3

Schmelzp. 69—72°, durch Schütteln eben beschriebenen Dibromids in ätherischer Lösung mit Natronlauge[10]); es lagert sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in eine isomere Verbindung vom Schmelzp. 136—137° um.

Oxycaron $C_{10}H_{16}O_2$

H_3C CH_3
C
||
HC
H_2C CH
H_2C CO
COH
|
CH_3

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 114 [1893].
[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 823 [1893].
[3]) Wallach u. Schrader, Annalen d. Chemie **279**, 377 [1894].
[4]) Tilden, Jahresbericht **1875**, 390.
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 290 [1898]; **313**, 368 [1900].
[6]) Wallach u. Schrader, Annalen d. Chemie **279**, 380 [1894].
[7]) Wallach u. Schrader, Annalen d. Chemie **279**, 389 [1894]; **286**, 127 [1895].
[8]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1594 [1895].
[9]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 128 [1895].
[10]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3211 [1898].

Siedep.$_{19}$ = 134—135°, zähflüssig; durch Abspaltung von HBr aus dem Oxybrom-1, 8-tetrahydrocarvon in methylalkoholischer Lösung mittels KOH (v. Baeyer, a. a. O.). — **Oxim** $C_{10}H_{16}O : NOH$, Schmelzp. 138°. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{16}O : NNHCONH_2$, Schmelzp. 197°. — **Phenylurethan** $C_{17}H_{21}O_3N$, Schmelzp. 190°. — Verdünnte Schwefelsäure spaltet den Dreiring des Moleküls unter Wasseranlagerung auf, so daß das

Ketoterpin-1, 8 $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzp. 78—80°, Siedep.$_{16}$ = 163—165°, entsteht (v. Baeyer, a. a. O.); **Oxim** $C_{10}H_{18}O_2 : NOH$, Schmelzp. 163°; **Semicarbazon** $C_{10}H_{18}O_2 : NNHCONH_2$, Schmelzp. 184—185°; **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{18}O_2 : NNHC_6H_5$, Schmelzp. bei ca. 150—160°. — Die OH-Gruppen des Ketoterpins lassen sich durch Br bzw. Cl ersetzen bei der Behandlung des Terpins mit Eisessig-Bromwasserstoff bzw. -Chlorwasserstoff.

1, 2, 8-Trioxy-p-menthan $C_{10}H_{20}O_3$, Schmelzp. 97—98° (optisch aktiv), Schmelzp. 121—122° (optisch inaktiv), entsteht bei der Reduktion ebenerwähnten Terpins mit Na und Alkohol.

Methylketon der Homoterpenylsäure $C_{10}H_{16}O_3$

```
   H3C   CH3
      \ /
       C

       CH
  H2C/  \CH2  O
     |        /
  H2C\   CO/
      \
       CO
       |
       CH3
```

Schmelzp. 48—49° (optisch aktiv), Schmelzp. 62—63° (optisch inaktiv); durch Oxydation des 1, 2, 8-Trioxy-p-menthans mittels Kaliumpermanganat. — Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat gewinnt man die

i-Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$

```
   H3C   CH3
      \ /
       C\
         \
       CH  \
  H2C/  \CH2  O
 HOOC    CO/
```

vom Schmelzp. 90°.

Monobrom-dihydrocarvon-dibromid $C_{10}H_{15}Br_3O$, Schmelzp. 88—89° (optisch aktiv), Schmelzp. 65° (racemisch), entsteht in seinen beiden optisch aktiven Formen aus den optisch aktiven Dibromiden beim Behandeln der Lösungen beider in Eisessig mit 1 Mol. Brom[1]).

Dihydrocarvonhydrochlorid $C_{10}H_{16}O \cdot HCl$, Siedep.$_{15}$ = 155,5—157°, $d_{20/20}$ = 1,0266, n_D = 1,47877, $[\alpha]_D$ = —11,72°; durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung des Dihydrocarvons in Eisessig[2]) nach längerem Stehen der Mischung. — Über Dihydrocarvonhydrobromid vgl. Caron.

1-Bisnitroso-8-chlortetrahydro-i-carvon $C_{20}H_{32}Cl_2O_4N_2$, Schmelzp. 142°; beim Eintragen einer Mischung von Äthylnitrit und Acetylchlorid in eine Lösung des Dihydrocarvonhydrochlorids in Eisessig unter Kühlung. — Das entsprechende

1-Bisnitroso-8-bromtetrahydro-i-carvon $C_{20}H_{32}Br_2O_4N_2$ schmilzt bei 131°[3]).

2-Chlor-p-menthadiën-1, 3 $C_{10}H_{15}Cl$, Siedep. 208°, Siedep.$_{16}$ = 105—106°, d_{18} = 1,025, n_D = 1,51622; durch Einwirkung von PCl_5 auf Dihydrocarvon, wobei das primär gebildete Dichlorid HCl im Kern außerordentlich leicht abspaltet[4]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 127 [1895].

[2]) Kondakow u. Gorbunow, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 252 [1897]; vgl. Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 112 [1903].

[3]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1594 [1895].

[4]) Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2560 [1899].

8, 9-Dioxy-p-menthanon-2 $C_{10}H_{18}O_2$

$$
\begin{array}{c}
H_3C\diagdown\diagup CH_2OH \\
COH \\
| \\
CH \\
H_2C\diagup\diagdown CH_2 \\
|\quad\quad| \\
H_2C\diagdown\diagup CO \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Schmelzp. 115—120°, $Siedep._{100}$ = 200°; es ist das primäre Einwirkungsprodukt von Kaliumpermanganat auf Dihydrocarvon[1][2]. — **Oxim** $C_{10}H_{18}O_2 : NOH$, Schmelzp. 202°; **Semicarbazon** $C_{10}H_{18}O_2 : NNHCONH_2$, Schmelzp. 187°.

Diketon $C_9H_{14}O_2$

$$
\begin{array}{c}
H_3C\diagdown \\
CO \\
| \\
CH \\
H_2C\diagup\diagdown CH_2 \\
H_2C\diagdown\diagup CO \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

$Siedep._{22}$ = 152—160°; durch Oxydation des soeben beschriebenen 8, 9-Dioxy-p-menthanons-2 mittels Kaliumpermanganat. — Das **Dioxim** $C_9H_{14} : (NOH)_2$ existiert in einer leichter löslichen Modifikation vom Schmelzp. 175—176° und in einer schwerer löslichen Modifikation vom Schmelzp. 197—198°.

Dihydrocarvoxim $C_{10}H_{16} : NOH$

$$
\begin{array}{c}
H_3C\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup CH_2 \\
C \\
| \\
CH \\
H_2C\diagup\diagdown CH_2 \\
|\quad\quad| \\
H_2C\diagdown\diagup C : NOH \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

bildet eine leichter lösliche Form vom Schmelzp. 88° und eine schwerer lösliche, die sich bei längerer Berührung mit Alkohol in die erstere überführen läßt; die i-Mod. schmilzt bei 115—116°[3].

Dihydrocarvonisoxim $C_{10}H_{17}ON$, Schmelzp. 87—88°, ist das Invertierungsprodukt des Oxims mit konz. Schwefelsäure; ev. liegt in ihm nach der Ansicht[4] Semmlers Carvenonoxim vor.

8-Bromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{17}Br : NOH$ bildet sich bei der Einwirkung von 50 proz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf in Eisessig gelöstes Dihydrocarvoxim; beim Schmelzen zersetzt es sich zu dem **bromwasserstoffsauren Salz des Carvacrylamins.** — Wird Dihydrocarvoxim mit Na und Alkohol reduziert, so entsteht **Dihydrocarvylamin** $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$.

Dihydrocarvonsemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. ca. 189—191° (optisch aktiv), aus Dihydrocarvon und Semicarbazidchlorhydrat[5][6].

---

[1] Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2141 [1895].
[2] Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2704 [1895].
[3] Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 116 [1893]; **279**, 381 [1894].
[4] Semmler, Die ätherischen Öle **3**, 636 [1906].
[5] Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1960 [1895].
[6] v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1923 [1894].

Oxymethylendihydrocarvon $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CHOH\\CO\end{smallmatrix}$, Siedep.$_{10}$ = 115° [1]); es reagiert mit Semicarbazidchlorhydrat unter Bildung des

Semicarbazons $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CHOH\\C:NNHCONH_2\end{smallmatrix}$

vom Schmelzp. 179—181°, welches bei kurzer Behandlung mit Schwefelsäure unter Wasserabspaltung das **cyclische Semicarbazon** $C_{12}H_{17}ON_3$ vom Schmelzp. 125—127° (nach dem erstmaligen Schmelzen liegt der Schmelzp. bei 146—148°) liefert. Kocht man letzteres mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt unter Abspaltung von CO_2 und NH_3 die Bildung der öligen **Pyrazolbase** $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\\C:N\end{smallmatrix}>NH$ ein [2])

Benzylidendihydrocarvon $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}$, Siedep.$_{10}$ = 187—190° [3]); es läßt sich durch Reduktion mittels Na und Alkohol überführen in

Benzyldihydrocarveol $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\CHOH\end{smallmatrix}$, Siedep.$_{10}$ = 182—183°.

Benzylidendihydrocarvoxim $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_6H_5\\C:NOH\end{smallmatrix}$, Schmelzp. 145—146° (Wallach, a. a. O.).

Dihydrocarveolessigsäure $C_{12}H_{20}O_3$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
   |    |
H2C\  /COH · CH2 · COOH
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{14}$ = 196—208°, entsteht in Form ihres Esters bei der Einwirkung von Bromessigester und Zink auf Dihydrocarvon [4]); sie läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren, sondern spaltet CO_2 ab unter Bildung eines **Alkohols** $C_{11}H_{20}O$, aus dem gleichzeitig teilweise unter Wasserabspaltung ein **Kohlenwasserstoff** $C_{11}H_{18}$ **(Homolimonen)** entsteht.

Methyldihydrocarveol $C_{11}H_{20}O$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
   |    |     OH
H2C\  /C<
    CH    CH3
    |
    CH3
```

Siedep.$_{13,5}$ = 102—103°, d_{20} = 0,923, n_{D20} = 1,4779; aus Dihydrocarvon und Magnesiumjodmethyl [5]).

---

1) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 33 [1895].
2) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 125 [1903].
3) Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 269 [1899].
4) Wallach, Annalen d. Chemie **314**, 164 [1900].
5) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 116 [1893]; **279**, 381 [1894].

Carvenon = p-Menthen-3-on-2.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \\CH
H2C\  /CO
    CH
    |
    CH3
```

Vorkommen: In einem ätherischen Öle ist das Carvenon bisher nicht aufgefunden worden.

Darstellung: Die bequemste Darstellung des Carvenons geht vom Dihydrocarvon aus, das durch Eintropfen in konz. Schwefelsäure unter Kühlung[1]) oder durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[2]) oder wasserfreier Ameisensäure[3]) zu invertieren ist. Außerdem wurde das Keton noch erhalten aus dem Trioxy-p-menthan vom Schmelzp. 121—122° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure[4]), aus Caron durch längere Zeit andauerndes Erhitzen auf Siedetemperatur[5]) sowie aus den Dichlorcamphenen mittels konz. Schwefelsäure[6]).

Eigenschaften: Siedep. 233°, Siedep.$_{27}$ = 121°, $d_{20/4}$ = 0,9263, d_{19} = 0,928, $n_{D_{19}}$ = 1,48377, optisch inaktiv. Über das kryoskopische Verhalten[7]) sowie über die Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption[8]) vgl. die Originalarbeiten.

Derivate: Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$, Siedep. 218—220° (vgl. weitere Eigenschaften unter Carvon); entsteht durch Reduktion des Dihydrocarvons mittels Na und Alkohol[9]). — Bei Verwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel wurde eine **bimolekulare Verbindung** $C_{20}H_{34}O_2$ erhalten[10]).

2-Chlor-p-menthadiën-1, 3 $C_{10}H_{15}Cl$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \\CH
H2C\ //CCl
    C
    |
    CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 95—98°, d_{20} = 0,994, n_D = 1,51700; aus Carvenon und PCl_5, wobei während der Einwirkung schon 1 Mol. HCl abgespalten wird, so daß eine Isolierung des Dichlorids nicht möglich war[11]). Aus dem Chlormenthadiën wurde durch gemäßigte Behandlung mit Na und Alkohol das

Carvenen $C_{10}H_{16}$ (vgl. dieses) dargestellt.

---

[1]) Rupe u. Emmerich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1393 [1908].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 130 [1895].
[3]) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1516 [1899].
[4]) Wallach, Annalen der Chemie **277**, 122 [1893].
[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1920 [1894].
[6]) Bredt, Rochussen u. Mohnheim, Annalen d. Chemie **314**, 379 [1900].
[7]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 535 [1898].
[8]) Drude, Physikal. Chemie **23**, 310 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 957 [1897].
[9]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 130 [1893].
[10]) Harries u. Kaiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1320 [1899].
[11]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4477 [1908]; vgl. Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2559 [1899].

α-Oxy-α-isopropyl-α'-methyladipinsäure $C_{10}H_{18}O_5$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   COH
H2C/ \COOH
H2C\  /COOH
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 136—137°, gibt ein leichtlösliches Kupfersalz; sie entsteht bei der Oxydation des Carvenons mittels Kaliumpermanganat[1]). — Ihr **Lacton** $C_{10}H_{16}O_4$ schmilzt bei 100°.

Dimethyl-2, 6-heptanon-5-säure $C_9H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CO
H2C/
H2C\  /COOH
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{14}$ = 166—168°, d_{20} = 1,0214, n_D = 1,4488; aus eben erwähnter Dicarbonsäure durch Oxydation erhalten[1]). — Die **Ketoximsäure** $C_9H_{16}O_2 : NOH$ hat Schmelzp. 67—68°.

α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$, Schmelzp. 77—78°, Siedep.$_{22}$ = 214—215°, und **Aceton** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ wurden ferner unter den Oxydationsprodukten des Carvenons mittels Kaliumpermanganat aufgefunden, während Eisenchlorid zu Carvacrol oxydiert[2]).

Carvenonoxim $C_{10}H_{16} : NOH$, Schmelzp. 90—92°, und eine flüssige Modifikation[3]); aus Carvenon und Hydroxylamin. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich auch durch die verschiedene Löslichkeit usw. ihrer **Hydrochloride,** Schmelzp. 113—114° bzw. Siedep. 105 bis 113°.

Carvenonimin $C_9H_{16}C : NH$, Siedep.$_{12}$ = 105°; durch Reduktion von Carvenonoxim mittels Zinkstaub und Essigsäure oder Aluminiumamalgam[3]). Aus dem Imin entsteht durch Hydrolysierung leicht Carvenon. — Das **Oxalat der Base** $C_{10}H_{17}N : 2\,(C_2H_2O_4)$ ist krystallinisch.

Carvenylamin $C_{10}H_{19}N$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C/ \CH
H2C\  /CH · NH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 86—89°, $d_{20\,4}$ = 0,8762, $n_{D_{20}}$ = 1,46966; entsteht neben dem Imin bei der Reduktion des Oxims mit Aluminiumamalgam[3]). — Die **Salze der Base** krystallisieren schwer oder sind hygroskopische Pulver.

Carvenonoxaminooxim $C_{10}H_{16}\,(:NOH) \cdot NH_2OH$, Schmelzp. 163°; aus Monoxim durch Behandlung mit Hydroxylamin oder aus Carvenon mit einem Überschuß von Hydroxylamin[4])

---

[1]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2889 [1898].

[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 134 [1895]. — Bredt, Annalen d. Chemie **314**, 380 [1900].

[3]) Harries u. Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2516 [1908].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 124 [1893]; **286**, 130 [1895]. — Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2896 [1898].

Menthandiamin-2,4 $C_{10}H_{22}N_2$, Siedep.$_{12}$ = 121,5°, $d_{20\,4}$ = 0,9192, $n_{D_{20}}$ = 1,4848.; wurde durch Reduktion des Carvenonoxaminooxims mittels Na und Alkohol erhalten. — Die **Salze der Base** krystallisieren nur schwer[1]).

Carvenonsemicarbazon $C_{10}H_{16}:NNHCONH_2$, Schmelzp. 200—201° (α-Mod.), Schmelzp. 153—154° (β-Mod.), erstere ist in Methylalkohol schwerer löslich; entsteht aus Carvenon und Semicarbazidchlorhydrat[2]).

Bisnitrosocarvenon $(C_{10}H_{15}O \cdot NO)_2$, Schmelzp. 133°; aus Carvenon, Amylnitrit und Salzsäure[3]).

Benzylidencarvon $C_{24}H_{26}O_2$, Schmelzp. 170—171°; entsteht als Hydrochlorid bei der Kondensation von Carvenon und Benzaldehyd mittels HCl-Gas.

Carvotanaceton = p-Menthen-6-on-2.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
HC\  /CO
    C
    |
   CH3
```

Vorkommen: In den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls[4]) (*Thuja occidentalis* L.).

Darstellung: Durch Erhitzen von Tanaceton im Einschmelzrohr auf 280°[5]). — Aus Dihydrocarvon durch Isomerisation mit Säuren[6]). — Durch Reduktion des Nitrophellandrens mit Eisessig und Zinkstaub wurde optisch aktives Carvotanaceton erhalten[7]).

Eigenschaften: Siedep. 228°, d_{17} = 0,9373, n_D = 1,4835, α_D = +49,5° (100 mm-Rohr) (aus Dihydrocarvon synthetisch dargestellt).

Derivate: Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
     |
H2C\  /CHOH
   CH
    |
   CH3
```

Siedep. 219—220°, d_{17} = 0,9014, n_D = 1,4685 (vgl. weitere Derivate usw. unter Carvon); durch Reduktion des Carvotanacetons mittels Na und Alkohol[8]).

---

1) Harries u. Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2516 [1908].
2) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 646 [1895]; vgl. v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1923 [1894]; **28**, 1592 [1895].
3) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 646 [1895].
4) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 182 [1893]; **279**, 385 [1894].
5) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 895 [1894].
6) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1924 [1901].
7) Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 37 [1904].
8) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 895 [1894].

Carvomenthon $C_{10}H_{18}O$

```
     H3C   CH3
        \ /
        CH
         |
        CH
    H2C/  \CH2
    H2C\  /CO
        CH
         |
        CH3
```

Siedep. 220—221°, $d_{20} = 0,904$, $n_D = 1,45539$; entstand bei der Reduktion des Carvotanacetons mittels Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge[1]).

Halogene und Halogenwasserstoffsäuren werden von Carvotanaceton sehr schwer aufgenommen, so daß beim Versuch der Isolierung der ev. entstandenen Additionsprodukte sofort wieder Abspaltung eintritt (vgl. Harries und Stirn, a. a. O.).

Schwefelwasserstoffverbindung des Carvotanacetons

```
     H3C   CH3            H3C   CH3
        \ /                  \ /
        CH                   CH
         |                    |
        CH                   CH
    H2C/  \CH2           H2C/  \CH2
     HC\\ /COH · S · HOC\  //CH
         C                    C
         |                    |
        CH3                  CH3
```

Schmelzp. 222—225° (aus optisch aktivem Carvotanaceton); entsteht beim Einleiten von H_2S in Carvotanaceton[2]).

Durch Oxydation des Carvotanacetons mit Kaliumpermanganat wurden **Brenztraubensäure** $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$, Siedep.$_{12}$ = 65°, und **Isopropylbernsteinsäure,** Schmelzp. 112°, Siedep.$_{12}$ = 212°, erhalten[3]).

Carvotanacetonoxim $C_{10}H_{16} : NOH$, Schmelzp. 75—77° (optisch aktiv), Schmelzp. 92 bis 93° (optisch inaktiv); aus Carvotanaceton und Hydroxylamin[4]).

Carvotanacetonoxaminooxim $C_{10}H_{16}$ (:NOH) · NH_2OH

```
                 H3C   CH3
                    \ /
                    CH
                     |
                    CH
                H2C/  \CH2
    HOHN · HC\  /C : NOH
                    CH
                     |
                    CH3
```

Schmelzp. 96—97°; aus dem Oxim oder direkt aus Carvotanaceton durch überschüssiges Hydroxylamin[5]). — Das **Oxalat des Oxaminooxims** schmilzt bei 130—135°.

Carvotanacetonsemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 173—174° (optisch aktiv[6]), Schmelzp. 177—179° (optisch inaktiv)[7]); aus Carvotanaceton und Semicarbazid.

---

[1]) Harries u. Stirm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1933 [1901].

[2]) Semmler, a. a. O. — Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 183 [1893]; **279**, 385 [1894]; **336**, 39 [1904]. — Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1928 [1901].

[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2456 [1900]; vgl. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1934 [1901].

[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 895 [1894]. — Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1931 [1901]. — Wallach, Annalen d. Chemie **279**, 385 [1894]; **336**, 39 [1904].

[5]) Harries u. Stirm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1932 [1901].

[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 38 [1904].

[7]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1923 [1894]. — Harries u. Stirm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1934 [1901]. — Wallach, a. a. O.

Carvon = p-Menthadiën-6, 8 (9)-on-2.

Mol.-Gewicht 150.
Zusammensetzung: 80,00% C, 9,33% H.

$C_{10}H_{14}O$.

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
HC\\   /CO
     C
     |
    CH3
```

Vorkommen: Im Kümmelöl[1]) (*Carum carvi* L.) als Hauptbestandteil desselben, im Dillöl[2]) (*Anethum graveolens*), im Gingergrasöl[3]) (*Andropogon* spec.) (i-Mod.), Krauseminzöl[4]) (*Mentha viridis*), Kuromojiöl[5]) (*Lindera sericea* Bl.). In den ersten beiden Ölen als d-, in den letzten beiden als l-Modifikation.

Darstellung: Aus Limonen über das Limonenbisnitrosochlorid (vgl. dieses) zum Carvoxim und über das Tetrabromid durch Kochen mit alkoholischem Kali zum Carveolmethyläther[6]) usw. — Aus Pinendibromid mittels Silberacetat[7]). — Durch Kochen des Terpineolbisnitrosochlorids mit Natriummethylat und Zersetzen des hierbei entstandenen Oxydihydrocarvoxims mittels verdünnter Schwefelsäure[8]).

Eigenschaften: Siedep.$_{755}$ = 230°, d_{15} = 0,9645, $n_{D_{20}}$ = 1,49952, optisch aktiv ($[\alpha]_D$ = +62,07° aus Kümmelöl). Über das kryoskopische Verhalten[9]), die Molekularverbrennungswärme[10]), die Dispersion und das Refraktionsäquivalent[11]) siehe die Originalarbeiten.

Verhalten des Carvons im Organismus: Es hat sich als wahrscheinlich herausgestellt, daß Carvon im Tierkörper in ein alkalilösliches Oxydationsprodukt übergeht, das sich mit Glykuronsäure paart. Letztere konnte jedoch nur ölig erhalten werden[12]).

Derivate: Bei der Reduktion des Carvons nach der Methode von Sabatier und Senderens durch Leiten über erhitztes Nickel im Wasserstoffstrome[13]) entsteht ein Gemisch von

Dihydrocarveolen vom Schmelzp. 216—218°.

Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\   /CO
    CH
    |
    CH3
```

[1]) Voelckel, Annalen d. Chemie **35**, 308 [1840].
[2]) Nietzki, Archiv d. Pharmazie **221**, 283 [1883]; Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 38.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 38.
[4]) Gladstone, Jahresberichte d. Chemie **1863**, 548; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 28.
[5]) Kwasnik, Archiv d. Pharmazie **230**, 265 [1892].
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **281**, 127 [1894].
[7]) Godlewski, Chem. Centralbl. **1905**, II, 483.
[8]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 120 [1893].
[9]) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 534 [1898].
[10]) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie II, **34**, 322 [1886].
[11]) Gladstone, Journ. Chem. Soc. **49**, 623 [1886]; Jahresberichte d. Chemie **1886**, 295.
[12]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 442, 452 [1902].
[13]) Haller u. Martine, Compt. rend. **140**, 1298 [1905].

Siedep. 221—222° (vgl. dasselbe); wird durch Reduktion des Carvons mittels Zinkstaub und Alkali gewonnen. — Das **Dihydrocarvonhydrobromid** $C_{10}H_{16}O \cdot HBr$ geht bei der Reduktion mittels Na und Alkohol über in das

Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
H2C|  |CHOH
   \ /
   CH
    |
   CH3
```

Siedep. 220°, $d_{12} = 0{,}904$, $n_D = 1{,}4636$, optisch aktiv. Weitere, noch nicht erwähnte Darstellungsweisen des Tetrahydrocarveols sind: aus dem Acetat des Dihydrocarveols mit HJ und Reduktion des Jodwasserstoffadditionsproduktes mit Zinkstaub und Eisessig usw.[1]). Ferner wurde Carvacrol nach der Methode von Sabatier und Senderens zu Tetrahydrocarveol reduziert[2]). Aus n-Phellandrennitrit erhielt Wallach mit Na und Alkohol aktive Tetrahydrocarveole[3]).

Tetrahydrocarvylphenylurethan $C_{10}H_{19}O \cdot CONHC_6H_5$ hat Schmelzp. 74—75°[4]).

Tetrahydrocarvylacetat $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{761}$ = 235—238°, Siedep.$_{11}$ = 105 bis 107°; $d_{22\,4} = 0{,}9280$, $n_D = 1{,}45079$, $[\alpha]_D = +4°\,7'$[5]).

Tetrahydrocarvylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, Siedep.$_{15}$ = 90—95°, $d_{21\,4} = 0{,}9450$, $n_D = 1{,}46534$; aus Tetrahydrocarveol durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160°[5]). — Durch Einwirkung von PCl_5 auf Tetrahydrocarveol[6]) entsteht ein **Chlorid** $C_{10}H_{19}Cl$, Siedep.$_{20}$ = 85°, $d_{18} = 0{,}935$, $n_D = 1{,}46179$, dem wahrscheinlich die dem Tetrahydrocarveol entsprechende sekundäre Lage des Cl-Atoms zukommt.

Tetrahydrocarvylbromid $C_{10}H_{19}Br$, Siedep.$_{10}$ = 95—99°, $d_{21\,21} = 1{,}187$, $n_D = 1{,}49060$ aus Tetrahydrocarveol und Bromwasserstoffsäure[5]).

Carvomenthen $C_{10}H_{18}$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
H2C|  |CH
   \ //
    C
    |
   CH3
```

Siedep. 174—175°, $d_{16.5\,4} = 0{,}8230$, $n_D = 1{,}45979$, optisch aktiv; entsteht aus Tetrahydrocarvylbromid durch Erwärmen mit Chinolin[7]) oder alkoholischer Kalilauge[8]), ferner durch Wasserabspaltung aus dem Tetrahydrocarveol mit Kaliumbisulfat[9]). — **Carvomenthendibromid** $C_{10}H_{18}Br_2$, Siedep.$_{11}$ = 130—144°, $d_{20\,4} = 1{,}208$, optisch inaktiv. — **Carvomenthenhydrochlorid** $C_{10}H_{18} \cdot HCl$, Siedep.$_{18}$ = 90—98°, $d_{19\,4} = 0{,}939$, $n_D = 1{,}4649$. — **Carvomenthenhydrobromid** $C_{10}H_{18} \cdot HBr$, Siedep.$_{10}$ = 92—98°, $d_{20,5\,4} = 1{,}162$, $n_D = 1{,}4882$.

---

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 822 [1892].
[2]) Brunel, Bulletin de la Soc. chim. III, **33**, 269 [1905].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **287**, 371 [1895].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 130 [1893].
[5]) Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 248 [1897]; **60**, 257 [1899].
[6]) Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2550 [1899].
[7]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 824 [1892].
[8]) Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **60**, 273 [1899]. — Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **72**, 193 [1905].
[9]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 132 [1893].

Tertiäres Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH2
   COH
   |
   CH3
```

Siedep.$_{17}$ = 96—100°; entsteht durch Behandlung eines Jodwasserstoffadditionsproduktes an Carvomenthen nach dem Lösen in Eisessig mit Silberacetat[1]).

Tertiäres Tetrahydrocarvylamin $C_{10}H_{19} \cdot NH_2$; wurde ebenfalls aus Carvomenthen über das Hydrojodid durch Behandlung mit Kaliumcyanat und darauffolgende Reduktion dargestellt[1]). — Der **Phenylsulfoharnstoff der Base** schmilzt bei 128°. — Die **Benzoylverbindung der Base** schmilzt bei 110°.

Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 220—221°, $d_{20} = 0{,}9055$, $n_D = 1{,}4554$, optisch aktiv; aus Tetrahydrocarveol durch Oxydation mittels Chromsäure[2]) oder durch Reduktion des Carvotanacetons mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge[3]).

Tetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{18} : NOH$, Schmelzp. 99—101° (optisch aktiv), Schmelzp. 105° (optisch inaktiv). — Durch Reduktion des Oxims mit Na und Alkohol entsteht[4]) das

Tetrahydrocarvylamin $C_{10}H_{19}NH_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CH · NH2
   CH
   |
   CH3
```

Siedep. 211—212°. — Das **Hydrochlorid der Base** $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$ hat Schmelzp. 121 bis 122°. — Die **Formylverbindung der Base** $C_{10}H_{19}NH \cdot CHO$ hat Schmelzp. 61—62°. — Die **Acetylverbindung der Base** $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$ hat Schmelzp. 124—125°. — Der **Phenylsulfoharnstoff der Base** $C_{10}H_{19}NH \cdot CSNHC_6H_5$ hat Schmelzp. 117°. — Der **Harnstoff der Base** $C_{10}H_{19}NH \cdot CONH_2$ hat Schmelzp. 193—194°.

Tetrahydrocarvon-α-isoxim $C_{10}H_{19}ON$, Schmelzp. 51—52°; aus Tetrahydrocarvoxim und PCl_5[4]).

Tetrahydrocarvon-β-isoxim $C_{10}H_{19}ON$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \CH2
|       \CO
|       /
H2C\ /NH
   CH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 104°; aus dem α-Isoxim durch Erwärmen auf 100° oder direkt aus Tetrahydrocarvoxim mit Eisessig-Schwefelsäure[5]). — Aus dem β-Isoxim wurden durch Kochen mit verdünnter

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2270 [1892].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 133 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1962 [1895]. — v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 822 [1892].
[3]) Harries u. Stirm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1933 [1901].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 137 [1893].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **312**, 203 [1900]; **323**, 323 [1902].

Salzsäure unter Ringsprengung eine **Amidodecylsäure** $C_{10}H_{21}O_2N$ und aus dieser durch Nitrierung und darauffolgende Wasserabspaltung eine **Decylensäure** $C_{10}H_{18}O_2$, Siedep. 257—260°, $d_{20} = 0,936$, $n_D = 1,4544$, dargestellt.

Bisnitrosotetrahydrocarvon $(C_{10}H_{17}O \cdot NO)_2$

```
H3C   CH3           H3C   CH3
   \ /                 \ /
   CH                  CH
    |                   |
   CH                  CH
H2C/ \CH2           H2C/ \CH2
 |    |              |    |
H2C\ /CO            OC\  /CH2
    C ——— N — O ——— C
    |     |         |
   CH3    NO       CH3
```

Schmelzp. 119°; aus Tetrahydrocarvon mit salpetriger Säure[1]). — Durch Säurespaltung entsteht aus ihm eine

Bisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}O_3N_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
 |    |
H2C\ /CO
    C ——— NOH
    |      |
   CH3     NO
```

Schmelzp. 82°, und das **1-Chlor-p-menthanon-2** $C_{10}H_{17}ClO$; aus letzterem wurde durch Natriumacetat und Eisessig unter HCl-Abspaltung ein Keton „**Terpenon**" $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 233—235°, erhalten, das mit Carvotanaceton nicht identisch ist.

Oximidosäure $C_{10}H_{18}O_2 : NOH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
 |    |
H2C\  COOH
    C : NOH
    |
   CH3
```

Schmelzp. 75—77°; aus Bisnitrosotetrahydrocarvon mit Amylnitrit und Salzsäure[1]). — Die zugehörige freie **Ketosäure** $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzp. 40°, $Siedep._{20} = 192°$, wird aus ihrem Oxim durch verdünnte Schwefelsäure isoliert.

Diketon $C_{10}H_{16}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
   CH
H2C/ \CH2
      |
HC —— CO
  \
   CO
    |
   CH3
```

$Siedep._{25} = 130—132°$; aus dem Äthylester ebenerwähnter Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ unter Abspaltung von Alkohol durch Einwirkung von Na erhalten[1]). Das Dioxim des Diketons $C_{10}H_{16} : (NOH)_2$ hat Schmelzp. 165°.

---

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1588 [1895]; **29**, 33 [1896].

2-Chlortetrahydrocymol $C_{10}H_{17}Cl$, Siedep. 210—211°, Siedep.$_{20}$ = 112°, d_{18} = 1,001, n_D = 1,52301; entsteht aus Tetrahydrocarvon und PCl_5[1]).

Die Oxydation des Tetrahydrocarvons mit Chromsäure[2]) oder Caroschem Reagens bzw. Wasserstoffsuperoxyd und konz. Schwefelsäure[3]) führt zu **Ketosäuren** $C_{10}H_{18}O_3$.

Benzylidentetrahydrocarvon $C_{24}H_{28}O_2$, Schmelzp. 175°; aus Tetrahydrocarvon und Benzaldehyd durch Einwirkung von HCl-Gas[4]).

Oxymethylentetrahydrocarvon $C_{11}H_{18}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \C:CHOH
H2C|  /CO
   \ /
   CH
   |
   CH3
```

Siedep.$_{16}$ = 131—135°; aus Tetrahydrocarvon, Natrium und Isoamylformiat[5]). — Aus dem Oxymethylentetrahydrocarvon bildet sich mit Semicarbazid das

cyclische Semicarbazon $C_8H_{16}\langle\begin{smallmatrix}C:CH\\ |\\ C\ :\ N\end{smallmatrix}\rangle NCONH_2$, Schmelzp. 178—182°, und aus diesem durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure die

Pyrazolbase $C_8H_{16}\langle\begin{smallmatrix}C:CH\\ \\ C\ :\ N\end{smallmatrix}\rangle NH$, Öl, deren **Platindoppelsalz** $(C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ bei 226—228° schmilzt.

Tetrahydrocarvylessigester $C_8H_{16}\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ COH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$, Siedep.$_{16}$ = 162—164°; aus Carvon, Bromessigester und Zink[6]). — Aus dem Essigester wurde schließlich

Homocarvomenthen $C_{11}H_{20}$, Siedep. 194—196°, d_{20} = 0,8300, n_D = 1,46187, dargestellt.

Neben dem Tetrahydrocarveol werden bei der Reduktion des Carvons mit Zinkstaub und Alkali bimolekulare Produkte erhalten, die als

Dicarvelone $C_{20}H_{32}O_2$ bezeichnet und als **α-, β- und γ-Dicarvelone** unterschieden werden[7]). Aus den Dicarvelonen wurde durch Reduktion mit Na und Alkohol

Dicarvelol $C_{20}H_{34}O_2$, Schmelzp. 185°, dargestellt[8]).

Carvontribromid $C_{10}H_{15}Br_3O$

```
 H3C   CH3
    \ /
    CBr
    |
    CH
 H2C/ \CH2
BrHC|  |CO
    \ /
    CBr
    |
    CH3
```

Schmelzp. 74—76° (optisch inaktiv), ölig (optisch aktiv); aus Carvon, Eisessig-Bromwasserstoffsäure und Brom[9]). — Durch Einwirkung von Ammoniakgas entsteht aus dem Tribromid eine **Base** $C_{10}H_{13}ONH_2$, die in

---

1) Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2550 [1899].
2) Wallach, Annalen d. Chemie **339**, 112 [1905].
3) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3625 [1899]; **33**, 124 [1900].
4) Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 266 [1899].
5) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 123 [1903].
6) Wallach, Annalen d. Chemie **323**, 154 [1902].
7) Wallach, Annalen d. Chemie **279**, 379 [1894]; **305**, 223 [1899]; vgl. Semmler, Die ätherischen Öle **3**, 719 [1906].
8) Harries u. Kaiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1807 [1898]; **32**, 1323 [1899].
9) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 119 [1895].

Carvenolid $C_{10}H_{14}O_2$, Schmelzp. 69—70° (optisch inaktiv), Schmelzp. 41—42° (optisch aktiv), übergeführt wurde. Aus den Carvenoliden bildet sich beim Kochen mit Alkali die

Carvenolsäure $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzp. 135—136° (optisch inaktiv), Schmelzp. 133° (optisch aktiv).

Carvontetrabromid $C_{10}H_{14}Br_4O$

```
   H3C   CH2Br
      \ /
      CBr
       |
       CH
   H2C/  \CH2
           |
 BrHC\    /CO
      \  /
      CBr
       |
       CH3
```

Schmelzp. 112—114° (optisch inaktiv), Schmelzp. 120—122° (optisch aktiv); aus Carvon in Eisessiglösung und Brom unter Kühlung[1]); daneben entsteht noch eine ölige Modifikation.

Carvonpentabromide $C_{10}H_{13}Br_5O$; entstehen in mehreren Modifikationen beim Hinzufügen von einer hinreichenden Menge Brom zu einer Lösung des Carvons in Eisessig.

Carvonhydrochlorid $C_{10}H_{14}O \cdot HCl$

```
  H3C   CH3
     \ /
     CCl
      |
      CH
  H2C/  \CH2
     |   |
   HC\\ /CO
       C
       |
       CH3
```

Öl; aus Carvon und HCl-Gas[2]). — Das **Oxim** $C_{10}H_{14}(:NOH) \cdot HCl$ schmilzt bei 132,5°. — Das **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{14}(:NNHC_6H_5) \cdot HCl$ schmilzt bei 137°.

Carvonhydrobromid $C_{10}H_{14}O \cdot HBr$, dem Chlorid analog dargestellt und konstituiert[2]).

Eucarvon $C_{10}H_{14}O$

```
  HC——C/CH3
       \CH3
  HC    CH2
  |      |
  HC\\  /CO
      C
      |
      CH3
```

$Siedep._{12} = 85—87°$, $d_{21} = 0,949$, $n_D = 1,5092$, optisch inaktiv; aus Hydrobromcarvon in ätherischer Lösung und methylalkoholischem Kali unter guter Kühlung gewonnen[3]).

Tetrahydroeucarveol $C_{10}H_{20}O$, Siedep. 219—220°; aus Eucarvon durch Reduktion mit Na und Alkohol[4]). — Das **Phenylurethan** $C_{10}H_{19}O \cdot CONHC_6H_5$ schmilzt bei 74—75°.

Tetrahydroeucarvon $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 212—216°, $Siedep._{13} = 91—93°$, $d_{22} = 0,9180$, $n_D = 1,4673$; aus Tetrahydroeucarveol mittels Chromsäure[4]) oder aus dem Hydrojodid des Dihydroeucarvoxims[5]). — Das **Semicarbazon** $C_{10}H_{18}:NNHCONH_2$ hat Schmelzp. 161—163° (leichter lösliche Form), Schmelzp. 191—192° (schwerer lösliche Form). — Über die Oxydation des Tetrahydroeucarvons siehe die angegebenen Arbeiten. Sie führt außer zu Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalte zu einer

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **279**, 390 [1894]; **286**, 120 [1895].
[2]) Goldschmidt u. Kisser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 487 [1887].
[3]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 812 [1894]. — Wallach u. Löhr, Annalen d. Chemie **305**, 237 [1899]. — Harries, Annalen d. Chemie **330**, 276 [1904].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **339**, 106 [1905].
[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2071 [1898].

Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$

$$\begin{array}{lll} H_2C & - & C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & COOH \\ & \diagdown & \\ & CO & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

$Siedep._{39} = 194—196°$, aus der mit unterbromiger Säure die

β, β-Dimethylpimelinsäure $C_9H_{16}O_4$

$$\begin{array}{lll} H_2C & - & C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & & | \\ H_2C & & COOH \\ & \diagdown & \\ & COOH & \end{array}$$

Schmelzp. 102—104°, erhalten wurde. Letztere Säure wurde auch synthetisch dargestellt[1]).

Dieucarvelon $C_{20}H_{30}O_2$, Schmelzp. 172°; aus Eucarvon mittels Natronlauge und Zinkstaub neben anderen bimolekularen Produkten[2]).

Dihydroeucarveol $C_{10}H_{18}O$

$$\begin{array}{lll} H_2C & - & C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ | & & \\ HC & & CH_2 \\ \| & & | \\ HC & & CHOH \\ & \diagdown\diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Siedep. 216°, $Siedep._{16} = 114°$, $d_{20} = 0{,}929$, $n_D = 1{,}47586$; aus Eucarvon mit Na und Alkohol[3]). — **Dihydroeucarvylacetat** $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep. 223—224°, $d_{20} = 0{,}951$, $n_D = 1{,}46351$. — **Dihydroeucarvylchlorid** $C_{10}H_{17}Cl$, $Siedep._{20} = 85°$, $d_{18} = 0{,}935$, $n_D = 1{,}46179$.

Euterpen $C_{10}H_{16}$

$$\begin{array}{lll} H_2C & - & C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ | & & \\ HC & & CH_2 \\ \| & & | \\ HC & & CH \quad (?) \\ & \diagdown\!/\!/ & \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Siedep. 161—165°; aus Dihydroeucarvylchlorid durch Kochen über Chinolin[4]).

Dihydroeucarvon $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 202—203°, $Siedep._{16} = 86—87°$, $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}46978$; aus Dihydroeucarveol und Chromsäure[3]). — Das **Oxim des Dihydroeucarvons** ist ölig. — Das **Semicarbazon** $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$ schmilzt bei 189—191°. — Die **Bisnitrosoverbindung** schmilzt bei 121—124°.

Eucarvoxim $C_{10}H_{14} : NOH$, Schmelzp. 106°; aus Eucarvon und Hydroxylamin[5]).

Dihydroeucarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, $Siedep._{40} = 116—117°$; aus Eucarvoxim durch Reduktion mittels Na und Alkohol[6]). — Der **Phenylharnstoff der Base** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONHC_6H_5$

---

1) Blanc, Compt. rend. **142**, 996 [1906].

2) Wallach u. Löhr, Annalen d. Chemie **305**, 234 [1899].

3) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 815, 1922 [1894]. — Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2561 [1899].

4) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2075 [1898].

5) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 813 [1894]. — Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 239 [1899].

6) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3487 [1894]. — Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 223 [1899].

hat Schmelzp. 142°. — Der **Phenylsulfoharnstoff** $C_{10}H_{17}NH \cdot CSNHC_6H_5$ hat Schmelzp. 144 bis 145°. — Die **Benzoylverbindung** $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_6H_5$ schmilzt bei 155—156°.

Eucarvonphenylhydrazon $C_{10}H_{14} : NNHC_6H_5$ bildet eine zähe Flüssigkeit[1]).

Eucarvonsemicarbazon $C_{10}H_{14} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 183—185°[2]).

Benzylideneucarvon $C_{17}H_{18}O$, Schmelzp. 112—113°; durch Kondensation von Eucarvon und Benzaldehyd[3]).

Eucarvonoxaminooxim $C_{10}H_{18}O_2N_2$

```
HC——C<CH3
       CH3
HC    CH2
|      |
HOHN·HC\  /C:NOH
         CH
         CH3
```

Schmelzp. 141—142°; aus Eucarvon und Hydroxylamin[4]). — Das **Oxalat der Base** $(C_{11}H_{19}O_4N_2)_2$ schmilzt bei 198°. — Die **Diphenylcyanatverbindung** $C_{10}H_{16}O_2N_2(:CONHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 157°.

Carvonhydrat $C_{10}H_{14}O \cdot H_2O$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/  \CH2
HC\\  /CO
    C
    |
    CH3
```

Schmelzp. 42—43°, Siedep.$_{16}$ = 160°, $[\alpha]_D = +43°$; aus Carvon durch Hydratation mittels Schwefelsäure[5]). — Das **Oxim des Carvonhydrats** $C_{10}H_{14}(:NOH) \cdot H_2O$ hat Schmelzp. 114 bis 114,5°. — Das **Semicarbazon** $C_{10}H_{14}(:NNHCONH_2) \cdot H_2O$ hat Schmelzp. 176°. — Das **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{14}(:NNHC_6H_5) \cdot H_2O$ hat Schmelzp. 134—135°.

p-Menthandiol-2, 8 $C_{10}H_{18}O \cdot H_2O$, Schmelzp. 112°, $[\alpha]_D = +19{,}2°$; aus Carvonhydrat mittels Na und Alkohol[5]).

Dihydrocarvonhydrat $C_{10}H_{16}O \cdot H_2O$

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /CO
    CH
    |
    CH3
```

Siedep.$_9$ = 138—139°, $d_{19/4} = 1{,}006$, $n_D = 1{,}476$, $[\alpha]_D = -18{,}5°$; aus Carvonhydrat durch Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge[5]). — **Semicarbazon** $C_{10}H_{16}(:NNHCONH_2) \cdot H_2O$, Schmelzp. 150,5—151°.

---

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 813 [1894]. — Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 239 [1899].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1923 [1894].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 242 [1899].

[4]) Harries, Annalen d. Chemie **330**, 275 [1904].

[5]) Rupe u. Schlochoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1719 [1905]. — Knoevenagel u. Samel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 677 [1906].

Schwefelwasserstoffverbindung des Carvons $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$

```
   H3C  CH2          H2C  CH3
     \ //              \\ /
      C                 C
      |                 |
      CH                CH
  H2C/  \CH2        H2C/  \CH2
  HC\\  /COH · S · HOC\  //CH
      C                 C
      |                 |
      CH3               CH3
```

Schmelzp. 224—225°; aus Carvon in alkoholischer Lösung und Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Ammoniak [1]).

Natriumbisulfitverbindung des Carvons $C_{10}H_{16}O_7Na_2S_2$ entsteht aus Carvon und Natriumbisulfit [2]).

Oxyterpenylsäure $C_8H_{12}O_5$

```
  HOH2C   CH3
       \ /
        C\
        |  \
        CH   \
   H2C/  \CH2  O
    |         /
  HOOC     CO
```

Schmelzp. 190—192°; durch Oxydation des Carvons mittels Kaliumpermanganat erhalten [3]). — Sie geht bei der Destillation im Vakuum oder beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck auf 195—200° unter Wasserabspaltung in das

Dilacton der Oxydiaterpenylsäure $C_8H_{14}O_4$, Schmelzp. 129°, über [4]).

Diketon $C_{10}H_{14}O_2$

```
   H3C   CH2
      \ //
       C
       |
       CH
  H2C/  \CH2
   OC\  /CO
       CH
       |
       CH3
```

Schmelzp. 185—187°; durch Autoxydation des Carvons beim Schütteln desselben mit Barythydrat und Methylalkohol unter Zutritt von Sauerstoff oder Luft [5]).

Carvoxim $C_{10}H_{14} : NOH$

```
   H3C   CH2
      \ //
       C
       |
       CH
  H2C/  \CH2
  HC\\  /C:NOH
       C
       |
       CH3
```

Schmelzp. 72° (optisch aktiv), Schmelzp. 93° (optisch inaktiv); aus Carvon und Hydroxylamin [6]). Es entsteht ferner, wie unter Limonen abgehandelt, aus dem Limonenbisnitrosochlorid durch

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **305**, 224 [1899]. — Claus u. Fahrion, Journ. f. prakt. Chemie II, **39**, 365 [1889]. — Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1928 [1901].

[2]) Labbé, Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 280 [1900]; vgl. Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4041 [1904].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 155 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1495 [1894]. — Best, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1218, 3333 [1894].

[4]) Vgl. Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2148 [1895].

[5]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2105 [1901].

[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 118 [1893]; **277**, 133 [1893]. — Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1577 [1884].

Zersetzung desselben mit Alkalien. — Über Krystallform[1]) der verschiedenen Carvoxime, über ihre Löslichkeit[2]) und über die innere Reibung[3]) derselben siehe die Originalarbeiten.

Carvoximmethyläther $C_{10}H_{14} : NO \cdot CH_3$, helles Öl[4]).

Carvoximacetat $C_{10}H_{14} : NO \cdot COCH_3$, Öl[4]).

Carvoximbenzoyläther $C_{10}H_{14} : NO \cdot COC_6H_5$, Schmelzp. 96° (optisch aktiv), Schmelzp. 105—106° (optisch inaktiv)[5]).

Carvoximphenylcarbaminsäureäther $C_{10}H_{14} : NO \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 133°[6]).

Carvoximdibromid $C_{10}H_{14}Br_2 : NOH$; aus Carvoxim und Brom als Öl erhalten[7]).

Carvoximhydrochlorid $C_{10}H_{14} \cdot HCl : NOH$, Schmelzp. 132,5°; aus Carvoxim in amylalkoholischer Lösung und Salzsäuregas[8]). — Der **Benzoyläther** $C_{10}H_{14} \cdot HCl : NO \cdot COC_6H_5$ hat Schmelzp. 114—115°.

Carvoximhydrobromid $C_{10}H_{14} \cdot HBr : NOH$, Schmelzp. 116°; aus Hydrobromcarvon und Hydroxylamin[8]).

Carvylamin $C_{10}H_{15} \cdot NH_2$

```
     H3C   CH2
        \ //
         C
         |
         CH
     H2C/  \CH2
     HC\\  /CH · NH2
         C
         |
         CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 98—99°; durch Reduktion des Carvoxims in alkoholischer Lösung mit $2^1/_2$ proz. Natriumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure[9]). — Aus Carvon und Ammoniumformiat[10]) entsteht ebenfalls eine Base, deren Zusammensetzung jedoch zweifelhaft erscheint[11]).

Isocarvoxim $C_{10}H_{14} : NOH$, Schmelzp. 142—143°, Siedep.$_{12}$ = 157—159°; aus Hydrobromcarvon mit überschüssigem Hydroxylamin[12]). Durch Behandlung mit Schwefelsäure entsteht aus diesem

Carvolin $C_{10}H_{15}ON$, Schmelzp. 94°, Siedep. 289—290°, Siedep.$_{12}$ = 158—163°; ev. liegt in dem Carvolin ein 8-Oxy-carvacrylamin-6 vor[13]).

Oxaminocarvoxim $C_{10}H_{14}(:NOH) \cdot NH_2OH$

```
               H3C   CH2
                  \ //
                   C
                   |
                   CH
               H2C/  \CH2
      HOHN · HC|      |C : NOH
                 \  /
                   CH
                   |
                   CH3
```

[1]) Beyer, Chem. Centralbl. **1890**, II, 489.
[2]) Goldschmidt, Physikal. Chemie **26**, 710 [1898].
[3]) Beck, Chem. Centralbl. **1904**, II, 580.
[4]) Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1730 [1884].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 149 [1889].
[6]) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3104 [1889]; vgl. Goldschmidt u. Freund, Physikal. Chemie **14**, 399 [1894].
[7]) Tilden u. Shenstone, Journ. Chem. Soc. **31**, 554 [1877].
[8]) Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1730, 2220 [1885]; vgl. Goldschmidt u. Kisser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 488 [1887].
[9]) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 486 [1887]; **26**, 2084 [1892]; **30**, 2069 [1897].
[10]) Leuckart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 113 [1887].
[11]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3984 [1891]; Annalen d. Chemie **275**, 118 [1893].
[12]) Goldschmidt u. Kisser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2073 [1887]; **22**, 3104 [1889]; **26**, 2085 [1893].
[13]) Wallach, Annalen d. Chemie **346**, 266 [1906].

Schmelzp. 60—65°, $Siedep._{6-7}$ = 190°; aus Carvon, Hydroxylaminchlorhydrat und Na in methylalkoholischer Lösung[1]). — Das **Chlorhydrat** ist eine weiße, hygroskopische Masse. — **Pikrat,** Schmelzp. 150—151°. — **Dibenzoyloxaminocarvoxim,** Schmelzp. 171—172°. — **Diphenylcyanatverbindung,** Schmelzp. 96—97°.

Dioxim $C_{10}H_{14}(:NOH)_2$ und aus diesem durch Schwefelsäure das

Diketon $C_{10}H_{14}O_2$

```
H3C   CH2
   \ //
    C
    |
    CH
H2C/  \CH2
OC\   /CO
    CH
    |
    CH3
```

Schmelzp. 192—194°, wird durch Oxydation des Oxaminocarvoxims mit Quecksilberoxyd erhalten[1]).

Dihydrocarvyldiamin $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$

```
          H3C   CH2
             \ //
              C
              |
              CH
          H2C/  \CH2
H2N · HC\       /CH · NH2
              CH
              |
              CH3
```

Siedep. 258—260°, $Siedep._{10}$ = 122—123°; entsteht bei der Reduktion des Oxaminocarvoxims[2]). — **Oxalat der Base** $C_{14}H_{24}O_8N_2$, Schmelzp. 135—140°. — **Dihydrochlorid** $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2\,HCl$ ist ein weißes hygroskopisches Pulver. — Das **Pikrat** $C_{22}H_{26}O_8N_{14}$ schmilzt bei 250° unter Zersetzung. — **Dibenzoylverbindung** $C_{24}H_{28}O_2N_2$, Schmelzp. 275—276°. — **Diphenyldiharnstoffverbindung** $C_{10}H_{16}(NHCONHC_6H_5)_2$, Schmelzp. 214—216°. — **Diphenyldithioharnstoffverbindung** $C_{10}H_{16}(NHCSNHC_6H_5)_2$, Schmelzp. 179—180°.

Carvonphenylhydrazon $C_{10}H_{14} : NNHC_6H_5$, Schmelzp. ca. 106°[3]).

Hydrochlorcarvonphenylhydrazon $C_{10}H_{14} \cdot HCl : NNHC_6H_5$, Schmelzp. 137°[4]).

Hydrobromcarvonphenylhydrazon $C_{10}H_{14} \cdot HBr : NNHC_6H_5$, Schmelzp. 119°[4]).

Carvonsemicarbazon $C_{10}H_{14} : NNHCONH_2$, existiert in zwei Modifikationen, Schmelzp. 141—142° und Schmelzp. 162—163°[5]).

Carvonsemioxamazon $C_{10}H_{14} : NNHCOCONH_2$, Schmelzp. 187—188°; aus Carvon und Semioxamazid[6]).

Oxymethylencarvon $C_8H_{12}\left\langle\begin{matrix} C:CHOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$, $Siedep._{12}$ = 132°; aus Carvon, Amylformiat und Natrium[7]).

Benzylidencarvon $C_{10}H_{12}O : CHC_6H_5$; aus Carvon und Benzaldehyd unter Kondensation[8]).

---

[1]) Harries u. Meyerhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1319. — Wallach, Annalen d. Chemie **279**, 367 [1894].

[2]) Harries u. Meyerhofer, a. a. O.

[3]) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1578 [1884].

[4]) Goldschmidt u. Kisser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 489 [1887].

[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1923 [1894]; **28**, 640 [1895]. — Wallach, Annalen d. Chemie **339**, 105 [1905]. — Rupe u. Dorschky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2112 [1906].

[6]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 585 [1897].

[7]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 32 [1895].

[8]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1600 [1896]; Annalen d. Chemie **305**, 242, 272 [1899].

Methylcarveol $C_{11}H_{18}O$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_2 \\
\diagdown \;\; /\!\!/ \\
C \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \; \diagdown CH_2 \\
HC \diagdown \; \diagup C \diagup OH \\
C \qquad \diagdown CH_3 \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Siedep.$_{14}$ = 111°, $d_{20/4}$ = 0,9471, $n_{D_{20,4}}$ = 1,4911, α_D = +34,17°; aus Carvon über die Organomagnesiumdoppelverbindung[1]). — Aus dem Methylcarveol spaltet sich leicht Wasser ab[2]) zum Kohlenwasserstoff.

2-Methyl-p-menthatriën-2, 5, 8 (9) $C_{11}H_{16}$, Siedep. 197°, Siedep.$_{15}$ = 82—83°, $d_{21,1/4}$ = 0,8724, $n_{D_{21,1}}$ = 1,5000.

Über Versuche der Kondensation des Carvons mit Bromessigsäureäthylester und Zink[3]), sowie mit Acetessigester[4]) und Cyanessigester[5]) siehe die Originalarbeiten.

Cyandihydrocarvon $C_{11}H_{15}ON$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \quad CH_2 \\
\diagdown \;\; /\!\!/ \\
C \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \; \diagdown CH_2 \\
NC \cdot HC \diagdown \; \diagup CO \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Schmelzp. 93,5—94,5°; entsteht aus Carvon und Cyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Cyankalium[6]). Bei der Verseifung entstehen zwei stereoisomere Säuren. — Über weitere Derivate des Cyandihydrocarvons, ferner über seine Reaktion mit Amylnitrit und Natriumäthylat siehe die Originalarbeiten[7]).

Buccocampher (Diosphenol).

Mol.-Gewicht 168.

Zusammensetzung: 71,43% C, 9,52% H.

$$
\begin{array}{c}
C_{10}H_{16}O_2 . \\
H_3C \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
CH \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \; \diagdown CO \\
H_2C \diagdown \; /\!\!/ COH \\
C \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

---

[1]) Rupe u. Liechtenhan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1119 [1906]. — Rupe u. Emmerich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1393 [1908].

[2]) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2306 [1906].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **314**, 162 [1900].

[4]) Rabe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1896 [1898]. — Rabe u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 225, 227 [1903]; **37**, 1667 [1904].

[5]) Knoevenagel u. Mottek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4464 [1904].

[6]) Hann u. Lapworth, Proc. Chem. Soc. **20**, 54 [1904]. — Lapworth, Journ. Chem. Soc. **89**, 945 [1906].

[7]) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **89**, 1819 [1906]. — Lapworth u. Wechsler, Journ. Chem. Soc. **91**, 977, 1919 [1907].

Vorkommen: Im Blätteröl von *Barosma betulina* Bartl., *Barosma crenata* L., *Barosma serratifolia* Willd[1]).

Darstellung: Aus dem Oxymethylenmenthon durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat entsteht ein Diketon $C_{10}H_{16}O_2$, das sich durch Säuren oder Alkalien in das Ketophenol Buccocampher invertieren läßt[2]).

Eigenschaften: Schmelzp. 83°, $Siedep._{10} = 109-110°$, Siedep. 233° unter teilweiser Zersetzung, optisch inaktiv; eine verdünnte alkoholische Lösung des Ketophenols wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Derivate: Glykol $C_{10}H_{20}O_2$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \diagdown \diagup CH_3 \\
CH \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \diagdown CHOH \\
H_2C \diagdown \diagup CHOH \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

$Siedep._{10} = 135-137°$, $d_{21,6} = 0,9950$, $n_D = 1,47877$; durch Reduktion des Buccocamphers mittels Na und Alkohol[3]).

Ketoalkohol $C_{10}H_{18}O_2$, $Siedep._{13} = 105-115°$, $d_{20} = 0,968$, $n_D = 1,4616$; durch Oxydation des Glykols mit Chromsäure[2]).

α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure $C_{10}H_{18}O_4$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \diagdown \diagup CH_3 \\
CH \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \diagdown COOH \\
H_2C \diagdown \diagup COOH \\
CH \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Schmelzp. 104°; aus dem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$ mit Kaliumpermanganat erhalten[2]).

Dibromid $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, Schmelzp. 43—45°; aus Buccocampher und Brom[2]).

α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure $C_9H_{16}O_3$

$$
\begin{array}{c}
H_3C \diagdown \diagup CH_3 \\
CH \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \diagdown COOH \\
H_2C \diagdown \\
CO \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Schmelzp. 41°, $Siedep._{14} = 165°$, $d_{20} = 1,041$, $n_D = 1,45862$; entsteht bei der Oxydation des Buccocamphers mit Ozon[2]). — **Semicarbazon der Säure** $C_9H_{16}O_2 : NNHCONH_2$ schmilzt bei 157°. — Die Säure wurde zur **α-Isopropylglutarsäure** $C_8H_{14}O_4$ mit unterbromiger Säure aboxydiert.

---

1) Brandes, Brandes Archiv **22**, 229 [1827]. — Flückiger, Jahresberichte d. Chemie **1880**, 1081.

2) Semmler u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1169 [1906].

3) Semmler u. Mc Kenzie, a. a. O. — Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chemie II, **64**, 61 [1901].

Säure $C_{10}H_{16}O_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \CO
H2C|  |COOH
   \CO
    |
   CH3
```

entsteht als Kaliumsalz bei der Oxydation des Buccocamphers mit Kaliumpermanganat[1]). — Beim Versuch ihrer Isolierung aus dem Salze unter Anwendung von Säuren spaltet sie sofort Wasser ab und geht über[1]) in die

Ringketosäure $C_{10}H_{14}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \C—COOH
H2C|  ||CH
   \ /
   CO
```

Schmelzp. 104—105°, Siedep.$_{14}$ = 187—193°, d_{20} = 1,0767, n_D = 1,47936. — Das **Oxim der Ketosäure** $C_{10}H_{14}O_2$: NOH schmilzt bei 182°.

Buccocampheroxim $C_{10}H_{16}O$: NOH, Schmelzp. 156° und Schmelzp. 125° (stereoisomer)[2]).

Buccocampherphenylhydrazon $C_{10}H_{16}O$: $NNHC_6H_5$, Öl[2]).

Methyläther des Buccocamphers $C_{10}H_{15}O_2 \cdot CH_3$, Siedep. 232—235°[3]).

Äthyläther des Buccocamphers $C_{10}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$, Siedep. 270—272°[3]).

Acetylester des Buccocamphers $C_{10}H_{15}O_2 \cdot COCH_3$, Siedep.$_{13}$ = 138—143°, d_{20} = 1,034, n_D = 1,4848[1]).

Benzoylester des Buccocamphers $C_{10}H_{15}O_2 \cdot COC_6H_5$, Siedep.$_{11}$ = 218—219°[1]).

Phenylurethan des Buccocamphers, Schmelzp. ca. 41°, zerfließt leicht an der Luft[1]).

Säure $C_{10}H_{18}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/  \
       >COH · COOH
H2C\  /
   CH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 93—94° (aus Wasser), Siedep.$_{14}$ = 167—168°; entsteht[1]) beim Erhitzen des Buccocamphers mit alkoholischer Kalilauge im Einschmelzrohr auf 150—160°.

Keton $C_9H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/  \
H2C|   >CO
   \  /
   CH
   |
   CH3
```

Siedep.$_{12}$ = 64—65°, d_{20} = 0,893, n_D = 1,4446 (identisch mit Dihydrocampherphoron); durch Oxydation ebenbeschriebener α-Oxysäure mit unterbromiger Säure[1]).

[1]) Semmler u. Mc Kenzie, a. a. O.

[2]) Kondakow u. Bjalobrczeski, Journ. f. prakt. Chemie II, **54**, 437 [1896]. — Semmler u. Mc.Kenzie, a. a. O.

[3]) Shimoyama, Archiv d. Pharmazie **226**, 406 [1888].

Campher = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanon-2.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H.

$C_{10}H_{16}O$.

CH
H_2C | CH_2
$H_3C-C-CH_3$
H_2C | CO
C
|
CH_3

Vorkommen: Als Ausscheidungsprodukt des Campherbaumes[1]) *Laurus camphora* L.); ferner ist der d-Campher aufgefunden worden im Siam-Cardamomenöl[2]) (*Amomum cardamomum* L.), Sassafrasöl[3]) (*Sassafras officinalis* Nees), im Wurzelrindenöl des Ceylon-Zimtstrauchs[4]) (*Cinnamomum ceylanicum* Br.), Apopinöl[5]) (*Laurus* spec.), Spiköl[6]) (*Lavandula spica* D. C.), im Öl von *Lavandula Stoechas*[7]), Rosmarinöl[8]) (*Rosmarinus officinalis* L.), Basilicumöl[9]) (*Ocimum basilicum* L.), im Öl von *Basilicum carum*[10]), im Dalmatiner Salbeiöl[11]). Als l-Campher findet er sich im Salbeiöl[12]) (*Salvia officinalis* L.), im Öl von *Artemisia herba alba* Asso[13]), Mutterkrautöl[14]) (*Matricaria Parthenium* L.), im Rainfarnöl[15]) (*Tanacetum vulgare*).

Darstellung: Die synthetische Gewinnung des Camphers aus dem Pinen über das Isoborneol (vgl. dieses) hat eine große technische Bedeutung erlangt, so daß die Patentliteratur zur Darstellung des Camphers eine außerordentliche Ausdehnung angenommen hat. — Der Campher entsteht ferner synthetisch durch Destillation des Kalksalzes der Homocamphersäure[16]), und diese ist wiederum durch Totalsynthese in folgender Weise dargestellt worden[17]). β, β-Dimethylglutarsäureester wurde mit Oxalester zum Diketoapocamphersäuremethylester kondensiert:

$CH_2 \cdot COOCH_3$ $COOC_2H_5$ CH
$H_3C-C-CH_3$ + = OC $H_3C-C-CH_3$ $COOCH_3$ / OC $COOCH_3$
$CH_2 \cdot COOCH_3$ $COOC_2H_5$ CH

---

1) Vgl. Neumann, Chemia medica 1751, Bd. II, Teil I, 276. — Martius, Annalen d. Chemie **25**, 305 [1838].
2) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 9.
3) Power u. Kleber, Pharmac. Review **14**, 101 [1896].
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1892**, 46.
5) Keimazu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Nr. **253**, März 1903.
6) Bouchardat u. Voiry, Compt. rend. **106**, 551 [1888]. — Bouchardat, Compt. rend. **117**, 53, 1094 [1893].
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1905**, 40.
8) Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 585 [1897].
9) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 176 [1897].
10) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 123.
11) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1907**, 81.
12) Rochleder, Annalen d. Chemie **44**, 4 [1842]. — Wallach, Chem. Centralbl. **1905**, II, 674.
13) Grimal, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 694 [1904].
14) Dessaignes u. Chautard, Journ. f. prakt. Chemie **45**, 45 [1848]; vgl. dagegen Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 71.
15) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1895**, 35.
16) Haller, Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 324 [1896]. — Bredt u. v. Rosenberg, Annalen d. Chemie **289**, 5 [1896].
17) Komppa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4332 [1903].

Dieser Diketoester wird mit Na und Alkohol zu dem entsprechenden Glykolester reduziert, letzterer methyliert und zur freien Säure verseift. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dieses Glykol findet Reduktion und HJ-Abspaltung statt zu einer ungesättigten Camphersäure, an die HBr angelagert wird. Aus dieser bromierten Camphersäure entsteht durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Camphersäure, die über ihr Anhydrid gereinigt bei 200—202° schmolz.

```
          CH                           C                          CH
            \                        // \                        /  \
HOHC          \COOCH3     HC//                 COOH     H2C/            \COOH
     H3C-C-CH3         →    | H3C-C-CH3              →       H3C-C-CH3
HOHC          /COOCH3     H2C\                 COOH     H2C\            /COOH
            /                        \   /                   \      /
          C                            C                          C
          |                            |                          |
          CH3                          CH3                        CH3
```

Aus dem Camphersäureanhydrid kann man durch Reduktion mittels Natriumamalgam α-Campholid (vgl. dieses) gewinnen, das sich durch KCN in das Nitril der Homocamphersäure überführen läßt[1]). Durch Verseifen des Nitrils wird die freie Säure erhalten, die durch Destillation ihres Kalksalzes in Campher übergeht. — Komppa[2]) ging vom Anhydrid der d, l-Camphersäure vom Schmelzp. 202—203° aus, reduzierte dieses mit Wasserstoffgas bei Gegenwart von Nickel und erhielt so das d, l-Campholid vom Schmelzp. 211,5—212°. Durch Einwirkung von HBr in Eisessiglösung auf letzteres entsteht d, l-Bromcampholsäure, Schmelzp. 178—179°, die durch sechsstündiges Erhitzen mit Cyankalium auf 230—240° in d, l-Cyancamphersäure übergeht, welche sich mit Kalilauge zur d, l-Homocamphersäure vom Schmelzp. 231—232° verseifen läßt. Bei der Destillation des Kalksalzes dieser Säure resultiert d, l-Campher vom Schmelzp. 178—178,5°. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

```
          CH                        CH                          CH
        /    \                    /  |  \                     /  |  \
H2C/          \COOH      H2C/        |    \CH2        H2C/       |     \CH2Br
   | H3C-C-CH3        →     | H3C-C-CH3  >O  →           | H3C-C-CH3          →
H2C\      |   /COOH      H2C\        |    /CO         H2C\             /COOH
      \   |  /                 \     |   /                  \         /
          C                         C                           C
          |                         |                           |
          CH3                       CH3                         CH3

                    CH                                CH
                  /  |  \                           /  |  \
          H2C/       |     \CH2 · COOH      H2C/       |      \CH2
        →    | H3C-C-CH3                 →      H3C-C-CH3      |
          H2C\       |     /COOH            H2C\       |      /CO
                \    |   /                        \    |    /
                    C                                 C
                    |                                 |
                    CH3                               CH3
```

Über die Darstellung des Camphers aus synthetisch gewonnenem β-Pinen siehe die Originalarbeit[3]).

Eigenschaften: Schmelzp. 177—178°, Siedep. 204°, $d_{10} = 0{,}992$, $d_{18} = 0{,}9853$, $d_{205,3} = 0{,}8110$, optisch aktiv ($[\alpha]_D = +$ ca. 45°) im dampfförmigen, geschmolzenen oder

---

[1]) Haller, Compt. rend. **122**, 293, 446 [1896].
[2]) Komppa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4470 [1908].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **363**, 1 [1908].

gelösten Zustande, optisch inaktiv in krystallisierter Form; über die optische Aktivität siehe die Originalarbeiten[1]). In Wasser ist Campher nur wenig löslich. Krystallform hexagonal. Er rotiert auf Wasser oder Quecksilber, ist elastisch und daher nur schwer zu pulvern. Über das Brechungsvermögen[2]), die Molekularverbrennungswärme[3]) und die thermischen Wirkungen[4]) des Camphers siehe die Originalarbeiten.

Verhalten des Camphers im Organismus: Der Campher erleidet im Organismus eine Oxydation und erscheint im Harn als 1. **α-Camphoglykuronsäure** $C_{16}H_{24}O_8$, schneeweiße, wachsartig glänzende Masse, unlöslich in Äther, Schmelzp. 128—130° (wasserfrei), $\alpha_D = -32{,}85°$; Silbersalz krystallisiert in Nadeln, 2. **β-Camphoglykuronsäure,** der α-Säure isomer, amorph, 3. eine amorphe, stickstoffhaltige Säure, wahrscheinlich Uramido-Camphoglykuronsäure. Bei der Spaltung der Camphoglykuronsäure durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehen als Spaltungsprodukte **„Campherol"** $C_{10}H_{16}O_2$, das ev. einen Oxycampher darstellt, und eine Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Bei der Oxydation der Camphoglykuronsäure mittels Chromsäure oder Salpetersäure entstanden: CO_2, HCOOH, Camphersäure und Campherol[5]).

Derivate: Durch Reduktion des Camphers in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung entsteht stets ein Gemisch von Alkoholen, die als Borneol und Isoborneol erkannt wurden (vgl. diese), deren gegenseitiges Mengenverhältnis je nach der Reduktionsmethode etwas schwankt. Das Borneol behält eine optische Aktivität in gleichem Sinne wie der angewandte Campher, Isoborneol hat die entgegengesetzte.

Campherpinakon $C_{20}H_{34}O_2$

```
          CH                          CH
         /|\                         /|\
H2C     / | \    CH2      H2C       / | \    CH2
   |  H3C-C-CH3   |          |  H3C-C-CH3   |
H2C               C ———————— C               CH2
    \     |     / |          | \      |     /
     \    |    /  OH         OH \     |    /
          C                          C
          |                          |
          CH3                        CH3
```

Schmelzp. 157—158°, optisch aktiv je nach dem zur Reduktion verwandten Campher; entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion des Camphers in ätherischer Lösung mit Na[6]).

α-Chlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$

```
          CH
         /|\
H2C     / | \    CHCl
   |  H3C-C-CH3
H2C               CO
    \     |     /
          C
          |
          CH3
```

Schmelzp. 92—92,5°, Siedep. 240—247°, $[\alpha]_{D_{20}} = +95{,}8°$ (in 5proz. alkoholischer Lösung), leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des

---

[1]) Traube, Chem. Centralbl. **1897**, I, 145. — Landolt, Das optische Drehungsvermögen, S. 167. — Biot, Sur la polarisation circulaire, Mém. de l'Acad. des sciences **13**, 144; Compt. rend. **9**, 621 [1839].

[2]) Landolt, Jahresberichte d. Chemie **1862**, 23; **1864**, 101. — Nernst, Annalen d. Chemie **250**, 373 [1888]. — Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie II, **31**, 348 [1885].

[3]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. VI, **28**, 130 [1893]. — Stohmann, Physikal. Chemie **10**, 415 [1893].

[4]) Hesehus, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1307.

[5]) Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 422 [1879].

[6]) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 912 [1887]; **27**, 2348 [1894]; Annalen d. Chemie **292**, 1 [1896]; Journ. f. prakt. Chemie II, **55**, 36 [1897].

Camphers in absolutem Alkohol[1]) oder wird durch Schmelzen von Chlorcamphocarbonsäure[2]) erhalten.

α'-Chlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$, Schmelzp. 100°, Siedep. 230—237°, $[\alpha]_D = +90°$; ist dem α-Chlorcampher isomer und findet sich in den Mutterlaugen des ersteren[1]). Durch alkoholisches Kali wird er in ersteren übergeführt.

β-Chlorcampher $C_8H_{13}Cl\langle{}^{CH_2}_{CO}$, Schmelzp. 132,5°, $[\alpha]_D = +40,7°$ (alkoholische Lösung), mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; aus Hydroxycamphen und Chlor in Eisessiglösung in Gegenwart von Natriumacetat[3]).

π-Chlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$

```
            CH
          /    \
   H2C             CH2
    |  H3C-C-CH2-Cl
   H2C             CO
          \    /
             C
             |
            CH3
```

Schmelzp. 139—139,3°, $[\alpha]_D = +99,88°$ (Chloroformlösung), Schmelzp. 138—138,5° (optisch inaktiv; aus Camphersulfonsäurechlorid[4]) durch $^1/_4$stündiges Erhitzen auf 160 bis ca. 190°.

α, α'-Dichlorcampher $C_8H_{14}\langle{}^{CCl_2}_{CO}$, Schmelzp. 96°, Siedep. ca. 263°, $[\alpha]_j = +57,3°$ (in alkoholischer oder Chloroformlösung); aus Campher in absoluter alkoholischer Lösung und Cl[5]).

α, π-Dichlorcampher $C_{10}H_{14}Cl_2O$

```
            CH
          /    \
   H2C             CHCl
    |  H3C-C-CH2Cl
   H2C             CO
          \    /
             C
             |
            CH3
```

Schmelzp. 118—118,5°, $[\alpha]_D = +86,74°$; durch Erwärmen von Chlorcamphersulfonsäurechlorid auf 170° während $^1/_4$ Stunde[6]).

Trichlorcampher $C_{10}H_{13}Cl_3O$, Schmelzp. 54°, $[\alpha]_j = +64°$; entsteht beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Monochlorcampher[7]).

α-Bromcampher $C_8H_{14}\langle{}^{CHBr}_{CO}$, Schmelzp. 76°, Siedep. 274°, d = 1,437—1,449, optisch rechtsdrehend; entsteht aus **Campherdibromid** $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$, das beim Vermischen von Campher in Chloroformlösung mit Brom erhalten wird[8]), durch Erhitzen im Einschmelzrohr[8]),

---

[1]) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. II, **37**, 454 [1882]; **38**, 9 [1882]; **39**, 116, 501 [1883].

[2]) Schiff u. Puliti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 888 [1883]. — Balbiano, Gazetta chimica ital. **17**, 96, 243 [1887].

[3]) Forster, Journ. Chem. Soc. **81**, 272 [1902].

[4]) Kipping u. Pope, Bulletin de la Soc. chim. II, **37**, 454 [1882]; vgl. Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 569 [1898].

[5]) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. III, **2**, 710 [1889].

[6]) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **67**, 389 [1895]; Chemical News **67**, 263.

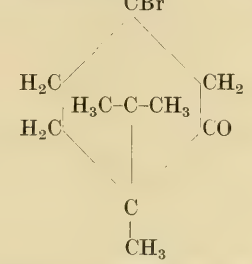
[7]) Cazeneuve, Jahresberichte d. Chemie **1884**, 1063.

[8]) Swarts, Jahresberichte d. Chemie **1862**, 462.

durch Erhitzen von Campher und Brom auf 130°[1]), beim Lösen von Campher (30 T.) mit Brom (32T.) in 18 Teilen Chloroform[2]), durch Kochen von Bromcamphercarbonsäure mit alkoholischem Kali[3]), durch Einwirkung von Brom auf Oxymethylencampher in alkalischer Lösung[4]). — Über die Reaktionen des α-Bromcamphers siehe die Originalarbeiten, so über Dicamphandion, Dicamphendion[5]), Dicampherpinakon[6]), Dicamphochinon, Camphenoncamphensäure usw. — Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat erhält man[7]) aus dem α-Bromcampher **α- und δ-Campherdioxim.**

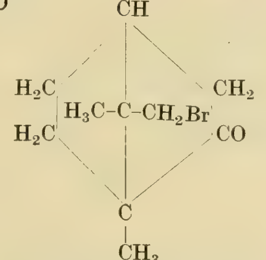
β-Bromcampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CH_2}_{CO}$, Schmelzp. 79°, $[\alpha]_D = +18°$ (Acetonlösung); entsteht aus Camphersulfobromid[8]) oder aus 1-Hydroxycamphen und Brom in Eisessiglösung[9]). — **Oxim des β-Bromcamphers** $C_{10}H_{15}Br : NOH$, Schmelzp. 156°.

Camphenonhydrobromid (β-Bromcampher) $C_{10}H_{15}BrO$



Schmelzp. 114°; wurde aus Camphenon und Eisessig-Bromwasserstoffsäure dargestellt[10]).

π-Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$



Schmelzp. 60—63° (labile Form), Schmelzp. 93,4° (stabile Form), optisch aktiv, Schmelzp. 92,7° (optisch inaktiv); aus Camphersulfonsäurebromid[11]) durch schnelles Erhitzen auf 155° oder durch Reduktion des α, π-Dibromcamphers mit Natriumamalgam[12]).

α, α′-Dibromcampher $C_8H_{14}\langle{}^{CBr_2}_{CO}$, Schmelzp. 61°, $[\alpha]_D = +40°$; durch Erhitzen von α-Monobromcampher mit 1 Mol. Brom und $CHCl_3$ am Rückflußkühler[13]).

α, β-Dibromcampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CHBr}_{CO}$, Schmelzp. 115°; durch Erhitzen von α-Bromcampher mit Brom[14]) oder aus α-Bromcampher-α′-sulfobromid[15]).

---

1) Maisch, Jahresberichte d. Chemie **1873**, 499.
2) Keller, Jahresberichte d. Chemie **1880**, 726.
3) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1445 [1894].
4) Claisen, Annalen d. Chemie **281**, 345 [1894].
5) Oddo, Gazetta chimica ital. **23**, II, 316 [1893]; **27**, I, 149, 180 [1897].
6) Malmgreen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2608 [1903].
7) Angelico u. Montalbano, Gazetta chimica ital. **30**, II, 300 [1900].
8) Armstrong u. Lowry, Proc. Chem. Soc. **17**, 244 [1901].
9) Forster, Proc. Chem. Soc. **17**, 245 [1901].
10) Angeli u. Rimini, Gazetta chimica ital. **26**, II, 49 [1896].
11) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **67**, 382 [1895].
12) Revis u. Kipping, Proc. Chem. Soc. **163**, 48.
13) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **3**, 205 [1882]; **4**, 486 [1883].
14) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **3**, 205 [1882]; **4**, 486 [1883]. — Swarts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1622 [1882].
15) Armstrong u. Lowry, Proc. Chem. Soc. **242** [1901].

α, β-Dibromcampher (Camphenondibromid) $C_{10}H_{14}Br_2O$

CBr
H_2C CHBr
$H_3C-C-CH_3$
H_2C CO
C
CH_3

Schmelzp. 58—59°; aus Camphenon in Chloroformlösung und Brom[1]).

α, π-Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$

CH
H_2C CHBr
$H_3C-C-CH_2Br$
H_2C CO
C
CH_3

Schmelzp. 152—153°; aus Bromcamphersulfonsäurebromid[2]) durch Erhitzen auf 165° oder aus α, α′, π-Tribromcampher[3]) mit starker Kalilauge.

Tribromcampher $C_{10}H_{13}Br_3O$, Schmelzp. 63—64°; aus α, β-Dibromcampher[4]) mit PBr_5 oder aus α, β-Dibromcampher[5]) mit Salpetersäure.

α, α′, π-Tribromcampher $C_{10}H_{13}Br_3O$

CH
H_2C $C\langle^{Br}_{Br}$
$H_3C-C-CH_2Br$
H_2C CO
C
CH_3

Schmelzp. 69—70°; aus α, α′-Dibromcamphersulfonsäurebromid[6]) durch Erhitzen auf 210°.

α-Chlor-α′-bromcampher $C_8H_{14}\langle^{C\langle^{Br}_{Cl}}_{CO}$, Schmelzp. 61°, $[\alpha]_D = +10°$ (Chloroformlösung); aus α-Chlorcampher[7]) durch Erhitzen mit Brom auf 100°.

α-Brom-α′-chlorcampher $C_8H_{14}\langle^{C\langle^{Cl}_{Br}}_{CO}$, Schmelzp. 55°; aus α-Chlorcampher[7]) durch Erhitzen mit Brom auf 100° neben der ebenerwähnten isomeren Form.

---

1) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 50 [1896].
2) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **67**, 391 [1895].
3) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **75**, 574 [1899].
4) de la Royère, Bulletin de la Soc. chim. II, **38**, 580 [1882].
5) Armstrong u. Lowry, Proc. Chem. Soc. **242** [1901].
6) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **75**, 573 [1899].
7) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. II, **44**, 118 [1885]; vgl. Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 574 [1898].

β-Brom-α-chlorcampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CHCl}_{CO}$, Schmelzp. 98°, $[\alpha]_D = +78°$ (Chloroformlösung); aus α-Chlorcampher[1]) und 1 Mol. Brom durch Erhitzen auf 100° oder aus α-Chlorcampher-α'-sulfonsäurebromid[2]).

β-Chlor-α-bromcampher $C_8H_{13}Cl\langle{}^{CHBr}_{CO}$, Schmelzp. 101°, $[\alpha]_D = +126{,}5°$ (Chloroformlösung); aus β-Chlorcampher durch Erhitzen mit Brom[3]).

α, π-Chlorbromcampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CHCl}_{CO}$, Schmelzp. 138—138,5°, $[\alpha]_D = +85{,}24°$ (Chloroformlösung); aus α-Chlorcamphersulfonsäurebromid[4]).

α, π-Bromchlorcampher $C_8H_{13}Cl\langle{}^{CHBr}_{CO}$, Schmelzp. 132—133°; aus α-Bromcamphersulfonsäurechlorid[4]).

β, α'-Dibrom-α-chlorcampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{C\langle{}^{Cl}_{Br}}_{CO}$ und

β, α-Dibrom-α'-chlorcampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{C\langle{}^{Br}_{Cl}}_{CO}$, Schmelzp. 84°; als Gemisch vom Schmelzp. 81° beim Erhitzen von α-Chlorcampher[5]) mit Brom im geschlossenen Rohr.

α-Jodcampher $C_8H_{14}\langle{}^{CHJ}_{CO}$, Schmelzp. 44°, $[\alpha]_D = +160{,}42°$; aus Natriumcampher[6]) und Jod usw.

α, α'-Dijodcampher $C_8H_{14}\langle{}^{CJ_2}_{CO}$, Schmelzp. 108—109°; aus Jodformylcampher[6]) mit Jod und Alkali.

Campherdichlorid (2, 2-Dichlorcamphan) $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CCl_2}$, Schmelzp. 155° (α-Mod.), $[\alpha]_D = -9°$; Schmelzp. 168° (β-Mod.), $[\alpha]_D = -27{,}7°$; aus Campher[7]) mittels PCl_5 oder durch Chlorierung von Bornylchlorid.

α-Chlor-α'-nitrocampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{NO_2}_{Cl}}_{CO}$, Schmelzp. 95°, linksdrehend; durch Erhitzen von α-Chlorcampher[8]) mit rauchender Salpetersäure usw.

α'-Chlor-α-nitrocampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{Cl}_{NO_2}}_{CO}$, Schmelzp. 132°, rechtsdrehend; aus Nitrocampher[9]) und Chlor.

α-Brom-α'-nitrocampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{NO_2}_{Br}}_{CO}$, Schmelzp. 104—105°, linksdrehend; aus α-Bromcampher[10]) mit konz. Salpetersäure.

α'-Brom-α-nitrocampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{Br}_{NO_2}}_{CO}$, Schmelzp. 106°, rechtsdrehend; aus α-Nitrocampher[11]) und Brom.

π-Brom-α-nitrocampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CH \cdot NO_2}_{CO}$, Schmelzp. 126°, rechtsdrehend; aus α', π-Dibrom-α-nitrocampher[12]) durch Erhitzen in methylalkoholischer Lösung mit wässeriger

---

[1]) Cazeneuve, a. a. O.
[2]) Armstrong u. Lowry, Proc. Chem. Soc. **242** [1901].
[3]) Forster, Journ. Chem. Soc. **81**, 273 [1902].
[4]) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **67**, 393 [1895].
[5]) Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 584 [1898].
[6]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2156 [1904].
[7]) Spitzer, Annalen d. Chemie **196**, 262 [1879]; **200**, 361 [1898]; Monatshefte f. Chemie **1**, 312 [1880]. — Marsh u. Gardner, Journ. Chem. Soc. **71**, 288 [1897]; vgl. Bredt, Annalen d. Chemie **314**, 369 [1900].
[8]) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. II, **39**, 504 [1883]; vgl. Schiff u. Puliti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 888 [1883]. — Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 988 [1898].
[9]) Lowry, a. a. O.
[10]) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. II, **44**, 165 [1885].
[11]) Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**. 989 [1898].
[12]) Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 309 [1896]; vgl. Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 986 [1898].

Kalilauge. — Durch Kochen mit konz. Salzsäure erhält man aus ihm π-Brom-α-isonitrocampher, Schmelzp. 109—112°, Schmelzp. 137—138° (wasserfrei).

β-Brom-α-nitrocampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CH \cdot NO_2}_{CO}$, Schmelzp. 112°; aus α, β-Dibrom-α-nitrocampher[1]) durch Reduktion.

α, β-Dibrom-α-nitrocampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CBr \cdot NO_2}_{CO}$, Schmelzp. 130°; aus α, β-Dibromcampher[2]) und rauchender Salpetersäure.

α, π-Dibrom-α-nitrocampher $C_8H_{13}Br\langle{}^{CBr \cdot NO_2}_{CO}$, Schmelzp. 54°; aus α, π-Dibromcampher[3]) und Salpetersäure.

α-Nitrocampher $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NO_2}_{CO}$, Schmelzp. 103°, linksdrehend; durch Reduktion von Chlor- bzw. Bromnitrocampher[4]). — Das **Hydrochlorid des α-Nitrocamphers** $C_{10}H_{15}O_3N \cdot HCl$ hat der Schmelzp. 127—128°.

α-Aminocampher $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NH_2}_{CO}$, Schmelzp. ca. 110—115°, Siedep. 245°; aus Nitrocampher durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung[5]), aus Dibromnitrocampher mittels Zinn und Eisessig[6]), durch Reduktion von Isonitrosocampher mit Essigsäure und Zinkstaub[7]), durch Reduktion des Azocamphanons mit Zinkstaub und Eisessig[8]), durch Reduktion von Isonitrosocampher mit Zinkstaub und Natronlauge[9]). — Das **Hydrochlorid des α-Aminocamphers** $C_{10}H_{17}ON \cdot HCl$ schmilzt bei 225—226°.

α-Aminoborneol $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NH_2}_{CHOH}$, aus α-Aminocampher durch Reduktion mittels Na und Alkohol[10]).

β-Aminoborneol $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NH_2}_{CHOH}$, aus α-Aminocampher durch Reduktion mit Na und feuchtem Äther[11]).

Diazocampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{N}_{\|}}_{CO}\rangle N$, Schmelzp. 75°; durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung von salzsaurem Aminocampher und Natriumnitrit[12]).

Azocamphanon $C_8H_{14}\langle{}^{C : N \cdot N : C}_{CO \qquad OC}\rangle C_8H_{14}$, Schmelzp. 220°; aus Diazocampher beim Aufkochen mit Salzsäure[12]). Durch verdünnte Schwefelsäure erhält man aus ihm Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$.

Formylaminocampher $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NHCHO}_{CO}$, Schmelzp. 87°; aus α-Aminocampher beim Kochen mit Ameisensäure[13]).

Aminocampherharnstoff $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NHCONH_2}_{CO}$, Schmelzp. 169°; aus Aminocamphercarbonat[14]), HCl und KCNO.

Monomethylaminocampher $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NHCH_3}_{CO}$, Siedep.$_{746}$ = 241°; aus α-Aminocampher und Jodmethyl[15]).

---

[1]) Armstrong u. Lowry, Proc. Chem. Soc. **242** [1901].
[2]) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **3**, 218 [1882]; **4**, 566 [1883].
[3]) Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 308 [1896].
[4]) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. III, **1**, 242 [1889]; **2**, 706 [1889]; Compt. rend. **103**, 275 [1886]; **104**, 1522 [1887]; **108**, 244 [1889]. — Forster, Proc. Chem. Soc. **252**. — Lowry, Journ. Chem. Soc. **73**, 986 [1898]; **83**, 953 [1903].
[5]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1404 [1880].
[6]) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **4**, 567 [1883].
[7]) Claisen u. Manasse, Annalen d. Chemie **274**, 90 [1893].
[8]) Oddo, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 120 [1897].
[9]) Duden u. Pritzkow, Annalen d. Chemie **307**, 208 [1899].
[10]) Duden u. Macintyre, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1902 [1898].
[11]) Duden u. Macintyre, Annalen d. Chemie **313**, 59 [1900].
[12]) Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 35 [1893]; **24**, II, 318 [1894].
[13]) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3260 [1898].
[14]) Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 778 [1895].
[15]) Duden u. Pritzkow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1541 [1899].

π-Brom-α-aminocampher $C_8H_{13}Br<\begin{matrix}CH \cdot NH_2 \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 159°; aus π-Brom-α-nitrocampher mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung[1]).

Über Morpholinbasen der Campherreihe siehe die Originalarbeiten[2]).

Isoaminocampher $C_{10}H_{17}ON$, Schmelzp. 86°, Siedep. 254—256°, Siedep.$_{65}$ = 152°, d_{20} = 0,99855, n_D = 1,48128, optisch inaktiv; aus α- oder β-Campholensäurenitril bzw. -amid und Campheroxim mit konz. Schwefelsäure oder Jodwasserstoff[3]).

α-Cyancampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 127—128°, Siedep. ca. 250° unter Zersetzung, rechtsdrehend; aus Natriumcampher und Cyangas[4]) oder aus Oxymethylencampher, Natronlauge und Hydroxylamin[5]).

Chlorcyancampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}CCl \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 98—100°; aus Cyancampher, Natronlauge und Hypochlorit[6]).

Bromcyancampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 75°; aus Cyancampher, Natronlauge und Hypobromit[6]) oder aus Cyancampher und Brom in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff[7]).

α-Cyanmethylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Öl, $[\alpha]_D = +90{,}1°$; aus Cyancampher und Methyljodid unter der Einwirkung von Alkali[8]).

β-Cyanmethylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C \cdot CN \\ CO \cdot CH_3\end{matrix}$, Schmelzp. 63°; entsteht gleichzeitig neben ebenerwähntem α-Cyanmethylcampher[9]).

Cyanäthylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_5) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Siedep.$_{21}$ = 163—165°, $[\alpha]_D = +120{,}71°$ [9]).

Cyanpropylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_3H_7) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 46°, Siedep.$_{20}$ = 140—150°, $[\alpha]_D = +126{,}16°$ [9]).

Cyanbenzylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_7H_7) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 58—59°, $[\alpha]_D = +93{,}62°$ [9]).

Cyan-o-nitrobenzylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_7H_6NO_2) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 104—105°, $[\alpha]_D = +68{,}37°$ [9]).

Cyanbenzoylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(COC_6H_5) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 105° [9]).

Cyan-o-toluylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(COC_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, harte, voluminöse Krystalle[9]).

Camphocarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot COOH \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 127—128°; durch Verseifung des Cyancamphers[10]).

α-Oxycyancampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(OH) \cdot CN \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 197—198°; aus Campherchinon und HCN bei —10° [11]).

α-Oxycamphocarbonsäure $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(OH) \cdot COOH \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 207—208°; aus Oxycyancampher und rauchender Bromwasserstoffsäure[11]).

---

1) Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 316 [1896].
2) Duden, Annalen d. Chemie **307**, 181 [1899].
3) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1082, 2168 [1895]; **30**, 321 [1897].
4) Haller, Compt. rend. **86**, 843 [1878]; **87**, 843 [1878]; **93**, 72 [1881]; **102**, 1477 [1886]; **109**, 68, 112 [1889]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 374 [1879].
5) Bishop, Claisen u. Sinclair, Annalen d. Chemie **281**, 351 [1894].
6) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **77**, 1059 [1900].
7) Haller, Diss., Nancy **1879**.
8) Haller, Compt. rend. **113**, 55 [1891]; **115**, 98 [1892].
9) Haller u. Minguin, Compt. rend. **118**, 690 [1894].
10) Haller, Compt. rend. **102**, 1477 [1886]. — Minguin, Compt. rend. **112**, 1369 [1891].
11) Lapworth u. Chapman, Journ. Chem. Soc. **79**, 377 [1901].

Homocamphersäure $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2 \cdot COOH}_{COOH}$, Schmelzp. 234°; durch Kochen von Cyancampher mit onz. Alkali[1]).

α-Oxycampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{H}_{OH}}_{CO}$, Schmelzp. 203—205°, $[\alpha]_D = +9{,}5°$; durch Reduktion von Campherchinon mittels Zinkstaub in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure[2]). — **Semicarbazon des Oxycamphers** $C_{10}H_{16}O : NNHCONH_2$, Schmelzp. 182 bis 183°. — **Oxim** $C_{10}H_{16}O : NOH$, Schmelzp. 86—87°, bzw. Schmelzp. 121—122° (wasserfrei). — **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{16}O : NNHC_6H_5$, Schmelzp. 137,5°.

α'-Oxycampher $C_8H_{14}\langle{}^{C\langle{}^{OH}_{H}}_{CO}$, Schmelzp. 212—213°, $[\alpha]_D = +12{,}3°$; aus den Alkyläthern des α-Oxycamphers mit Salzsäure[2]). — **Semicarbazon des α'-Oxycamphers** $C_{10}H_{16}O : NNHCONH_2$, Schmelzp. 202—204°. — **Oxim** $C_{10}H_{16}O : NOH$, Schmelzp. 83—84°. — **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{16}O : NNHC_6H_5$, Schmelzp. 111—113°.

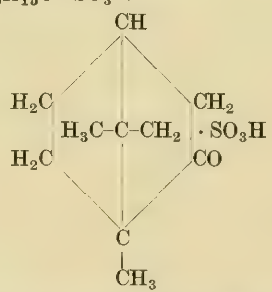
Campherglykol $C_8H_{14}\langle{}^{CHOH}_{CHOH}$, Schmelzp. 230—231°, $[\alpha]_D = +12{,}3°$; durch Reduktion von Oxycampher mit Na und Alkohol[2]).

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 154—155°; aus β-Aminocampher und salpetriger Säure[3]).

Thiocampher $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CS}$, Schmelzp. 118°, Siedep.$_{761}$ = 228—230°, Siedep.$_{15}$ = 104°, $[\alpha]_D = -41° 42'$ (aus Essigester); durch Erhitzen von Campher mit festem Schwefelammonium[4]).

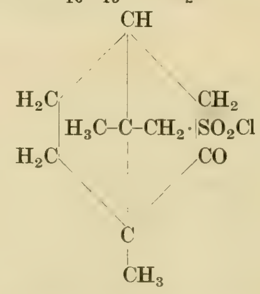
Campher-β-thiol $C_8H_{13}SH\langle{}^{CH_2}_{CO}$, Schmelzp. 66°, $[\alpha]_D = +6°$; entsteht bei der Reduktion des Sulfochlorids der β-Camphersulfonsäure mittels Zinn und Salzsäure[5]).

π-Camphersulfonsäure $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$



Schmelzp. 56—58°; aus Campher und rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure[6]); ferner entsteht die Säure in aktiver Form durch Reduktion der d-α-Bromcampher-π-sulfonsäure mittels Zinkstaub und Ammoniak.

Campher-π-sulfonsäurechlorid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl$



[1]) Haller, Diss. Nancy 1879.
[2]) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 659 [1897]; **35**, 3811 [1902].
[3]) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1404 [1880].
[4]) Wuyts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 863 [1903].
[5]) Lowry u. Donington, Journ. Chem. Soc. **83**, 479 [1903].
[6]) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **63**, 552, 572 [1893]; **67**, 357 [1895]; **79**, 372 [1901].

Schmelzp. 137,5°, $[\alpha]_D = +128,7°$ (Chloroformlösung); aus π-Camphersulfonsäure mittels PCl_5[1]).

Campher-π-sulfonsäurebromid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Br$, Schmelzp. 144—145°, $[\alpha]_D = +145°$; aus π-Camphersulfonsäure mittels PBr_5[2]).

Campher-π-sulfonsäureamid $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NH_2$, Schmelzp. 135—137,5° (optisch aktiv), Schmelzp. 133,5—136,5° (optisch inaktiv); aus dem Sulfonsäurechlorid und Ammoniak[3]).

β-Camphersulfonsäure $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$, Schmelzp. ca. 193°, $[\alpha]_D = +21°$ (wässerige Lösung); aus Campher, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter starker Abkühlung[4]). — Über Derivate siehe Reychler, a. a. O., und Armstrong und Lowry, Proceed. of the Chemical Society **240**, 43 [1901].

α-Chlorcampher-π-sulfonsäure $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_3H$, Schmelzp. 125°; aus α-Chlorcampher und rauchender Schwefelsäure[5]). — Das **Chlorid** $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Cl$ hat Schmelzp. 123—124°, $[\alpha]_D = +110,5°$.

α-Bromcampher-π-sulfonsäure $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$, Schmelzp. 195—196°. — **Chlorid** $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Cl$, Schmelzp. 136—137°, $[\alpha]_D = +131°$[5]).

α-Brom-π-camphersulfonsäurelacton $C_{10}H_{13}O_4BrS$, Schmelzp. 290°; aus α-Bromcampher und rauchender Schwefelsäure in Chloroformlösung[6]).

α, α'-Dibromcampher-π-sulfonsäure $C_{10}H_{14}Br_2O_4S$

```
            CH
           / \
          /   \
   H2C/   |    \CBr2
     | H3C-C-CH2·SO3H
   H2C\   |    /CO
          \   /
           \ /
            C
            |
            CH3
```

Schmelzp. 156—159° bzw. Schmelzp. 245—252° (wasserfrei); aus dem Ammoniumsalz der α-Bromcampher-π-sulfonsäure durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder durch Erhitzen von bromcamphersulfonsaurem Ammonium mit Wasser im Einschmelzrohr auf 120°[7]). — **Chlorid** $C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_2Cl$, Schmelzp. 203—204°. — **Bromid** $C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_2Br$, Schmelzp. 193—194°. — **Amid** $C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_2NH_2$, Schmelzp. 238°.

α-Chlorcampher-β-sulfonsäure $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_3H$; entsteht aus α-Chlorcampher, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid[8]). — Das **Chlorid** $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Cl$ hat Schmelzp. 60°, $[\alpha]_D = +81°$.

α-Bromcampher-β-sulfonsäure $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$; aus α-Bromcampher, Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid[9]). — **Chlorid** $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Cl$, Schmelzp. 65°, $[\alpha]_D = +104°$.

Amethylcamphophenolsulfonsäure $C_9H_{14}O_5S = C_3H_7 \cdot CH\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-COH}\rangle C \cdot SO_3H$ bildet sich als Sirup bei 30 stündigem Erhitzen von 1 T. Chlorcampher mit 3 T. Vitriolöl[10]). — Vgl. daselbst auch die Darstellung des Amethylcamphophenolsulfons.

---

1) Kipping u. Pope, a. a. O. **63**, 564, 566 [1893].
2) Kipping u. Pope, a. a. O. **67**, 359 [1895].
3) Kipping u. Pope, a. a. O. **63**, 567 [1893].
4) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 120 [1898].
5) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **63**, 593 [1893].
6) Revis u. Kipping, Chemical News **75**, 44 [1897].
7) Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **71**, 19 [1897]; **75**, 559 [1899].
8) Proc. Chem. Soc. **242** [1901].
9) Armstrong u. Lowry, Proc. Chem. Soc. **240** [1901].
10) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. III, **3**, 678 [1890]; **4**, 715 [1890]; **17**, 200 [1897].

Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & COOH \\ & H_3C-C-CH_3 & \\ H_2C & & COOH \\ & C & \\ & CH_3 & \end{array}$$

entsteht bei der Oxydation des Camphers mittels Salpetersäure[1]). Sie existiert in vier optisch aktiven Formen und in den beiden Racemverbindungen. Die vier optischen Formen können durch folgende Formelbilder dargestellt werden:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & C & \\ H_2C & & COOH \\ & H_3C-C-CH_3 & \\ H_2C & & CH_3 \\ & C & \\ & COOH & \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{ccc} & H & \\ & C & \\ H_2C & & COOH \\ & H_3C-C-CH_3 & \\ H_2C & & COOH \\ & C & \\ & CH_3 & \end{array}$$

d-Camphersäure l-Isocamphersäure

$$\begin{array}{ccc} & COOH & \\ & C & \\ H_2C & & H \\ & H_3C-C-CH_3 & \\ H_2C & & COOH \\ & C & \\ & CH_3 & \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{ccc} & COOH & \\ & C & \\ H_2C & & H \\ & H_3C-C-CH_3 & \\ H_2C & & CH_3 \\ & C & \\ & COOH & \end{array}$$

l-Camphersäure d-Isocamphersäure

d-Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 187°, d = 1,193, $[\alpha]_D = +47,5°$ (in Alkohollösung); 8,05 T. lösen sich in 100 T. Wasser von 30°. — Über ihre Darstellung aus Campher siehe die Arbeit von Noyes[2]). — Angaben über Molekularbrechungsvermögen[3]), Neutralisationswärme[4]), Acidität der sauren Salze[5]) siehe in den Originalarbeiten.

l-Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 187°, d = 1,190, $[\alpha]_j = -49,5°$ (in alkohol. Lösung); entsteht durch Oxydation des linksdrehenden Matricariacamphers[6]).

d, l-Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, krystallisiert schwierig, Schmelzp. 202—203°, d = 1,228; durch Mischen der optisch aktiven Komponenten[6]).

---

[1]) Kosegarten, Diss., Göttingen **1785**; weitere Literatur siehe bei Semmler, Die ätherischen Öle **3**, 418 [1906].
[2]) Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 501 [1894].
[3]) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie II, **31**, 349 [1885].
[4]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. VI, **7**, 198 [1886].
[5]) Smith, Physikal. Chemie **25**, 193 [1898].
[6]) Chautard, Annalen d. Chemie **101**, 97 [1857]; **127**, 121 [1863].

l-Isocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 171—172°, d = 1,243, $[\alpha]_D = -47,1°$ (in alkohol. Lösung), 100 T. Wasser lösen bei 20° 0,337 T. der Säure; entsteht beim Erhitzen von d-Camphersäure mit gleichen Teilen Eisessig und konz. Salzsäure auf 170—180° während 4 Stunden[1]).

d-Isocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 171—172°, d = 1,243, 100 T. Wasser lösen 0,357 T., $[\alpha]_j = +48,6°$ (alkohol. Lösung); aus l-Camphersäure durch Invertierung mit Eisessig und Salzsäure[2]).

d, l-Isocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 191°, d = 1,249, 100 T. Wasser lösen 0,203 T. Säure; sie entsteht beim Mischen gleicher Teile der optisch aktiven Isocamphersäuren oder aus d, l-Camphersäure durch Erhitzen mit gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure[2]).

o-Camphersäuremethylester $C_{10}H_{15}O_4 \cdot CH_3$

```
              CH
            /  |  \
     H2C         COOCH3
       |  H3C-C-CH3
     H2C         COOH
            \  |  /
               C
               |
              CH3
```

Schmelzp. 77—78°, $Siedep._{21} = 223°$, $[\alpha]_D = +51°52'$; aus Camphersäure, Methylalkohol und Salzsäure[3]) oder aus Camphersäureanhydrid durch 12stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Methylalkohol auf 160°[4]).

al-Camphersäuremethylester $C_{10}H_{15}O_4 \cdot CH_3$

```
              CH
            /  |  \
     H2C         COOH
       |  H3C-C-CH3
     H2C         COOCH3
            \  |  /
               C
               |
              CH3
```

lange Nadeln, Schmelzp. 86—87°, $[\alpha]_D = +43° 55'$; entsteht beim Verseifen des al-Methyl-o-äthylcamphersäureesters oder des Camphersäuredimethylesters[5]).

Camphersäuredimethylester $C_8H_{14}(COOCH_3)_2$, $Siedep._{738} = 264°$, $Siedep._{11} = 149,5°$, $d_{20/4} = 1,0747$, $[\alpha]_D = +48,16°$; aus Camphersäure, Methylalkohol und Salzsäure[6]).

al-Camphersäureäthylester $C_{10}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5$, Schmelzp. 57°, $Siedep._{13} = 196,5°$, $d_0 = 1,1004$, $[\alpha]_D = +23,54°$; wird dem Methylester entsprechend dargestellt[7]).

---

1) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2001 [1894]; vgl. Wreden, Annalen d. Chemie **163**, 328 [1872].

2) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2002 [1894]. — Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1701 [1896].

3) Haller, Compt. rend. **115**, 19 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 665 [1892].

4) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 285 [1893].

5) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1806 [1892]. — Haller, Compt. rend. **114**, 1516 [1892]; Bulletin de la Soc. chim. II, **25**, 665 [1876]. — Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **20**, 685 [1899]. — Haller u. Blanc, Compt. rend. **141**, 697 [1905].

6) Haller, a. a. O. — Brühl, a. a. O.

7) Braunschweig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1802 [1892]. — Friedel, Bulletin de la Soc. chim. II, **25**, 107 [1876]; Compt. rend. **113**, 829 [1891]. — Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 725 [1893].

o-Camphersäureäthylester $C_{10}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5$, Schmelzp. 46—48°, Siedep.$_{30}$ = 216—219°, d_0 = 1,1139, $d_{20\,4}$ = 1,0998, $[\alpha]_D$ = + 39° 11'; dem Methylester analog dargestellt[1]).

al-Methyl-o-äthylcamphersäureester $C_{10}H_{14}O_4{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$, Siedep.$_{746}$ = 276,5—277°, $d_{20\,4}$ = 1,0548, $[\alpha]_D$ = + 38,43°; aus dem o-Äthylester mittels Natriummethylat und Jodmethyl[2]).

o-Methyl-al-äthylcamphersäureester $C_{10}H_{14}O_4{<}^{C_2H_5}_{CH_3}$, Siedep.$_{38}$ = 175°, Siedep.$_{747}$ = 278°, $d_{20/4}$ = 1,0647, $[\alpha]_D$ = + 45,49°[3]).

Camphersäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$[4]), Siedep. 285—286°, d_{16} = 1,029, $[\alpha]_D$ = + 37° 42'.

Guajacolcamphersäureester $C_8H_{14}(COO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$[5]), Schmelzp. 126—127°.

Camphersäureanhydrid $C_8H_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}O$, Schmelzp. 216—217°, Siedep. oberhalb 270° ohne Zersetzung, $d_{20.5}$ = 1,194, linksdrehend (Benzollösung); durch Erhitzen von Camphersäure für sich oder aus dieser mittels konz. Schwefelsäure[6]), Acetylchlorid oder Acetanhydrid[7]).

α-Campholid $C_8H_{14}{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$, Schmelzp. 210—212°; aus Camphersäureanhydrid durch Reduktion in saurer alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam[8]) oder bei der Oxydation von Campher mit Caroschem Reagens[9]).

Dimethylcampholid $C_8H_{14}{<}^{C{<}^{CH_3}_{CH_3}}_{CO}{>}O$, Schmelzp. 83,5—85°; aus Camphersäureanhydrid mittels Magnesiumjodmethyl[10]).

β-Campholid $C_8H_{14}{<}^{CO}_{CH_2}{>}O$, Schmelzp. 218—220°, $\alpha_{D_{15}}$ = + 39° 20'; aus al-Camphersäureäthylester und Na in alkoholischer Lösung[11]) (Ausbeute gering).

α-Chlorcamphersäurechlorid $C_{10}H_{14}Cl_2O_3$ entsteht bei 17stündigem Kochen von 1 T. Camphersäure mit 4,5 T. PCl_5[12]).

α-Chlorcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}ClO_3$, Schmelzp. 233—235°; aus Chlorid und Wasser[12]).

α-Bromcamphersäure $C_{10}H_{15}BrO_4$

```
            CBr
          /     \
     H2C     |     COOH
         H3C-C-CH3
     H2C     |     COOH
          \     /
             C
             |
            CH3
```

---

[1]) Malaguti, Annales de Chim. et de Phys. II, **44**, 151. — Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3409, 3730 [1891]; **26**, 286 [1892]. — Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2654 [1897].

[2]) Braunschweig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1798 [1892].

[3]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1799 [1892].

[4]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3408, 3728 [1891].

[5]) Grohmann, Pharmaz. Ztg. **50**, 158 [1905].

[6]) Walter, Annalen d. Chemie **36**, 59 [1840]; **48**, 248 [1843].

[7]) Maissen, Jahresberichte d. Chemie **1880**, 881.

[8]) Haller, Compt. rend. **130**, 376 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 7, 984 [1896].

[9]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3619 [1899].

[10]) Komppa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1039 [1908].

[11]) Haller u. Blanc, Compt. rend. **141**, 697 [1905].

[12]) Marsh u. Gardner, Journ. Chem. Soc. **69**, 81 [1896].

Schmelzp. 195—196°; durch kurzes Erwärmen von Bromcamphersäureanhydrid mit wenig Salpetersäure (1,42) auf 100° [1]).

Bromcamphersäurechlorid $C_{10}H_{13}BrO_2Cl_2$, Siedep.$_{15}$ = 175°; entsteht aus Camphersäurechlorid und Brom [2]).

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$, Schmelzp. 215°; aus Camphersäure oder Campbersäureanhydrid beim Erhitzen mit Br im Rohr [3]) oder aus Camphersäure und PCl_5 unter Hinzufügen von Brom [4]).

π-Chlorcamphersäure $C_8H_{13}Cl(COOH)_2$, Schmelzp. 205° (optisch aktiv), Schmelzp. 193—194° (d, l-Mod.); entsteht beim Erhitzen des Sulfocamphersäureanhydrochlorids und Erwärmen des entstehenden Anhydrids mit Salpetersäure nach Zusatz von etwas Essigsäure [5]). — Das **Anhydrid** hat Schmelzp. 193—197°.

π-Bromcamphersäure $C_8H_{13}Br(COOH)_2$, Schmelzp. 216—217°, $[\alpha]_D = +40,8°$; aus α, π-Dibromcampher und Salpetersäure unter Erwärmen [6]). — Das **Anhydrid der Säure** schmilzt bei 155—156°.

Camphersäureanhydrid (aus l-Camphersäure) $C_8H_{14}\langle{CO \atop CO}\rangle O$, Schmelzp. 220—221°, rechtsdrehend in Benzollösung, inaktiv in Chloroformlösung [7]). — **Chlorcamphersäureanhydrid** $C_{10}H_{13}ClO_3$, Schmelzp. 234°, $[\alpha]_D = +15,1°$. — **Bromcamphersäureanhydrid** $C_{10}H_{13}BrO_3$, Schmelzp. 216°, $[\alpha]_j = +21,6°$.

d, l-Camphersäurediäthylester $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, Siedep. 270—275°, $d_{15} = 1,03$ [8]). — **d, l-o-Camphersäuremonoäthylester,** Schmelzp. 69—70°. — **d, l-al-Camphersäuremonoäthylester,** Schmelzp. 95—96°. — **d, l-Camphersäureanhydrid,** Schmelzp. 221° [9]). — **d, l-Chlorcamphersäureanhydrid,** Schmelzp. 234°. — **d, l-Bromcamphersäureanhydrid,** Schmelzp. 216°.

α-Isocamphersäuremonoäthylester $C_{10}H_{15}O_4C_2H_5$, Schmelzp. 75°, Siedep.$_{18-20}$ = 195—197°, d = 1,1156, $[\alpha]_D = -49° 31'$ [10]). — **Isocamphersäurediäthylester** $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, Siedep.$_{25-28}$ = 165°, d = 1,0473, $[\alpha]_D = -48° 32'$.

Pseudocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 119—120°; entsteht beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätznatron [11]). — Das **Anhydrid der Säure** $C_{10}H_{14}O_3$ hat Schmelzp. 53—54°.

Camphersäurediamid $C_8H_{14}\langle{CONH_2 \atop CONH_2}$, Schmelzp. 192—193°; aus Camphersäurechlorid und Ammoniakgas [12]). — Das **Dimethylderivat** $C_8H_{14}\langle{CONH \cdot CH_3 \atop CONH \cdot CH_3}$ schmilzt bei 244—247° [13]).

Camphersäureimid $C_8H_{14}\langle{CO \atop CO}\rangle NH$, Schmelzp. 243—244°, Siedep. = ca. 300°; entsteht bei der Destillation von campheraminsaurem Ammonium [14]), ferner aus Camphersäure und Harnstoff [15]), aus Isonitrosocampher und Vitriolöl [16]), aus Isonitrosocampher und rauchender Salzsäure [17]), aus Camphermalonsäure und Ammoniak [18]), aus Camphersäureanhydrid und

---

1) Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 61 [1896].
2) Bredt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 319 Anm. [1895].
3) Wreden, Annalen d. Chemie **163**, 330 [1872].
4) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2112, 3305 [1894].
5) Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **71**, 15 [1897]; vgl. **71**, 967 [1897].
6) Kipping, Journ. Chem. Soc. **75**, 128 [1899]. — Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **71**, 12 [1897].
7) Aschan, Acta soc. scient. fennicae **21**, V, 203, 218 [1895].
8) Chautard, Annalen d. Chemie **127**, 124 [1863].
9) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2014 [1892].
10) Friedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 107 [1892]; vgl. Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2003 [1894]. — Haller, Compt. rend. **113**, 831 [1891]. — Walker u. Wood, Journ. Chem. Soc. **77**, 388 [1900].
11) Crossley u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 39 [1898].
12) Moitessier, Annalen d. Chemie **120**, 253 [1861]; vgl. Winzer, Annalen d. Chemie **257**, 307 [1890].
13) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 16 [1893].
14) Laurent, Compt. rend. **20**, 147 [1845]; Annalen d. Chemie **60**, 329 [1846].
15) Guareschi, Bulletin de la Soc. chim. II, **49**, 299 [1888].
16) Angeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 58 [1893].
17) Claisen u. Manasse, Annalen d. Chemie **284**, 81 [1895].
18) Winzer, Annalen d. Chemie **257**, 298 [1890].

alkoholischem Ammoniak[1]), durch Destillation von Camphersäure im Ammoniakstrom[2]), aus α-Campheraminsäure und Vitriolöl bei 100°[3]), durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Camphersäureanhydrid in Alkohol[4]).

Dimethylheptennitril $C_9H_{15}N$

$$\begin{array}{c} CH \\ H_2C \quad | \\ | \quad H_3C{-}C{-}CH_3 \\ H_2C \qquad\qquad CN \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

entsteht bei der trocknen Destillation des Camphersäureimids mit Kalk[2]) oder aus α- und β-Campheraminsäure durch Destillation mit Kalk.

α-Camphidon $C_8H_{14}\langle {}^{CH_2}_{CO} \rangle NH$, Schmelzp. 230—232°, Siedep. 295°, $[\alpha]_D = -37{,}2°$, ferner das

β-Camphidon $C_8H_{14}\langle {}^{CO}_{CH_2} \rangle NH$, Schmelzp. 225°, $[\alpha]_D = +66{,}5°$ (Benzollösung), krystallisiert mit 1 H_2O, und das

Camphidin $C_8H_{14}\langle {}^{CH_2}_{CH_2} \rangle NH$, Schmelzp. 186°, Siedep. 209°, $[\alpha]_D = +23{,}90°$ (Benzollösung), entstehen bei der Reduktion des Camphersäureimids auf elektrolytischem Wege[5]).

Camphersäuremethylimid $C_8H_{14}\langle {}^{CO}_{CO} \rangle N \cdot CH_3$, Schmelzp. 40—42°[6]).

α-Camphersäuremethylisoimid $C_8H_{14}\langle {}^{C:N\cdot CH_3}_{CO} \rangle O$, Schmelzp. 134—136°[6]).

β-Camphersäuremethylisoimid $C_8H_{14}\langle {}^{CO}_{C:N\cdot CH_3} \rangle O$, Schmelzp. 85—86,5°, Siedep. 255—258°[6]).

Camphersäureäthylimid $C_8H_{14}\langle {}^{CO}_{CO} \rangle N \cdot C_2H_5$, Schmelzp. 47—48°, Siedep. 271—273°[7]).

α-Campheraminsäure $C_8H_{14}\langle {}^{CONH_2}_{COOH}$, Schmelzp. 176—177°, $[\alpha]_D = +45°$; wurde erhalten beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Camphersäureanhydrid[8]), ferner durch Erwärmen von Isonitrosocampher mit rauchender Salzsäure[9]) oder durch Behandlung des Camphersäureanhydrids mit konzentriertem wässerigem Ammoniak[10]).

α-Campheraminsäuremethylester $C_8H_{14}\langle {}^{CONH_2}_{COOCH_3}$, Schmelzp. 152—153°[11]).

---

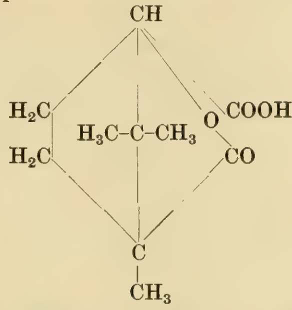
[1]) Tafel u. Eckstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3277 [1901].
[2]) Bredt u. Wornast, Annalen d. Chemie **328**, 338 [1903].
[3]) Oddo u. Leonardi, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 423 [1896].
[4]) Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 502 [1894].
[5]) Tafel u. Eckstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3274 [1901]. — Tafel u. Bublitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3806 [1905].
[6]) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 13.
[7]) Wallach u. Kamensky, Annalen d. Chemie **214**, 247 [1882].
[8]) Laurent, Compt. rend. **20**, 147 [1845]; Annalen d. Chemie **60**, 329 [1846].
[9]) Claisen u. Manasse, Annalen d. Chemie **274**, 78 [1893].
[10]) Auwers u. Schnell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1522 [1892]. — Hoogewerff u. van Dorp, Chem. Centralbl. **1896**, I, 156.
[11]) Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 308 [1894].

β-Campheraminsäure $C_8H_{14}\langle{}^{COOH}_{CONH_2}$, Schmelzp. 180—181°, $[\alpha]_D = +60°$ (alkohol. Lösung); aus Camphersäureimid durch Erwärmen mit 15proz. Natronlauge[1]).

β-Campheraminsäuremethylester $C_8H_{14}\langle{}^{COOCH_3}_{CONH_2}$, Schmelzp. 138—142°[2]).

α-Camphernitrilsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CN}_{COOH}$ und **β-Camphernitrilsäure** $C_8H_{14}\langle{}^{COOH}_{CN}$ entstehen aus den Aminsäuren durch Wasserentziehung[3]). — Durch Verseifung der Nitrilsäuren kommt man zu den entsprechenden **Aminocampholsäuren** $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2 \cdot NH_2}_{COOH}$[4]).

l-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$

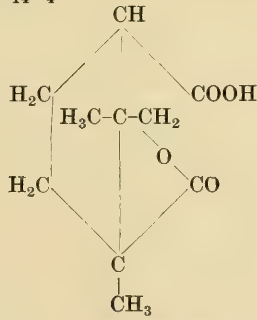


Schmelzp. 201°, $[\alpha]_j = -7,15°$ (alkohol. Lösung); sie entsteht aus Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser[5]), beim Oxydieren von Campher mit Salpetersäure[6]), durch Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit Kaliumacetat in Eisessiglösung[7]), aus Campholsäure mit feuchtem Brom[8]).

d-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 200°, $[\alpha]_D = +7°$ (alkohol. Lösung); aus d-Bromcamphersäureanhydrid mit Kaliumacetat und Eisessig[8]).

d, l-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 201—202°[8]).

trans-π-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$



Schmelzp. 164—165°; durch Kochen des Natriumsalzes der π-Bromcamphersäure; sie ist ferner als Oxydationsprodukt der Camphersäure erhalten worden[9]).

---

[1]) Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 310, 503 [1895]. — Hoogewerff u. van Dorp, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **14**, 265 [1894].

[2]) van der Meulen, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **15**, 333 [1896].

[3]) Haller u. Minguin, Compt. rend. **123**, 126 [1896]. — Oddo u. Leonardi, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 409 [1896]. — Tiemann, Lemme u. Kerschbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2953 [1900].

[4]) Rupe u. Splittgerber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4311 [1907].

[5]) Wreden, Annalen d. Chemie **163**, 330 [1872].

[6]) Roser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3112 [1885].

[7]) Aschan, Acta soc. scient. fennicae **21**, V, 221 [1895].

[8]) Kachler, Annalen d. Chemie **162**, 264 [1874].

[9]) Mahla u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2154 [1895]. — Bredt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2989 [1885]; vgl. die vorstehenden Literaturangaben.

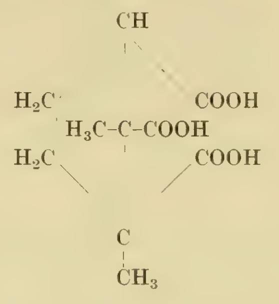
trans-π-Oxycamphersäure $C_8H_{13}OH(COOH)_2$, Schmelzp. 130—131°; aus der trans-π-Camphansäure durch Kochen mit wässerigen Alkalien[1]).

cis-π-Camphansäure $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 226°; entsteht aus der trans-π-Oxycamphersäure durch Erhitzen unter Druck[1]). (Der Unterschied der cis- und trans-Säure ist in stereochemischen Lagerungen zu suchen[2]).

cis-π-Oxycamphersäure $C_8H_{13}OH(COOH)_2$, entsteht durch Aufspaltung der cis-π-Camphansäure als sehr unbeständige Verbindung, die bald wieder ihr Lacton zurückbildet[1]).

Oxy-cis-π-Camphansäure $C_8H_{12}\begin{matrix} OH \\ COOH \\ \overline{O \quad\; CO} \end{matrix}$, Schmelzp. 264—265° (mit 1 H_2O); aus cis-π-Camphansäure durch Oxydation mit siedender Kaliumpermanganatlösung[2]).

trans-π-Camphotricarbonsäure $C_7H_{11}(COOH)_3$



Schmelzp. 195—196°; aus trans-π-Camphansäure durch Oxydation mittels Salpetersäure[2]).

cis-π-Camphotricarbonsäure $C_7H_{11}(COOH)_3$, Schmelzp. 167°; durch Schmelzen der trans-π-Camphotricarbonsäure mit Alkalien oder bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure[2]).

π-Sulfocamphersäure $SO_3H \cdot C_8H_{13}(COOH)_2$

CH
H_2C COOH
$H_3C-C-CH_2 \cdot SO_3H$
H_2C COOH
C
CH_3

Schmelzp. 115°, Schmelzp. 188° (wasserfrei); aus α-bromcamphersulfonsaurem Ammonium mittels ammoniakalischer Permanganatlösung[3]).

π-Sulfocamphersäureanhydrid $SO_3H \cdot C_8H_{13}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!O$, Schmelzp. 220—222°; aus π-Sulfocamphersäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid[3]). — **π-Sulfochloridcamphersäureanhydrid** $SO_2Cl \cdot C_8H_{13}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!O$, Schmelzp. 184—185°. — **π-Sulfobromidcamphersäureanhydrid** $SO_2Br \cdot C_8H_{13}\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!O$, Schmelzp. 169—171°.

---

1) Mahla u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2154 [1895]. — Bredt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2989 [1885]; vgl. die vorstehenden Literaturangaben.

2) Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 918 [1896].

3) Lapworth u. Kipping, Journ. Chem. Soc. **71**, 1 [1897].

Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}O_5S$

```
            CH
          /    \
HC ⟨       |      COOH
     H3C–C–CH3          (?)
HC ⟨       |      SO3H
          \    /
            C
            |
            CH3
```

Schmelzp. 160—165°, triklin; entsteht durch Erwärmen von Camphersäureanhydrid[1]) mit konz. Schwefelsäure auf 165° oder durch Sulfurierung der Isolauronolsäure[2]).

α-Camphylsäure $C_9H_{12}O_2$

```
           CH3
           |
           C — C · COOH
(CH3)2C ⟨  |
           CH — CH
```

Schmelzp. 148°, Siedep.$_{740}$ = 248°; entsteht beim Schmelzen der Sulfocamphylsäure mit Kali in einer Nickelschale[3]). Gleichzeitig bildet sich die

β-Camphylsäure $C_9H_{12}O_2$

```
            CH3
            |
            C —— C ⟨ CH3
HOOC · C ⟨         CH3
            C    CH2
```

Schmelzp. 105—106°, Siedep.$_{740}$ = 248°.

Allocampholytsäure (γ-Lauronolsäure) $C_9H_{14}O_2$

```
            CH
            |
HC          |
    |  H3C–C–CH3
H2C ⟨            COOH
          \    /
            C
            |
            CH3
```

Siedep. 233—235°, $d_{18,4} = 0{,}993$, $[\alpha]_D = +57{,}4°$; durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Camphersäure-allo-äthylesters[4]), ferner durch Behandlung der Dihydroaminocampholytsäure mit salpetriger Säure[5]) oder durch trockne Destillation der Dihydrocamphersäure[6]). — Durch Erwärmen der Allocampholytsäure mit 35-proz. Schwefelsäure auf 100° erhält man aus ihr das **Campholacton** $C_9H_{14}O_2$, Schmelzp. 50°.

---

[1]) Wreden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 975 [1871]. — Kachler, Annalen d. Chemie **169**, 181 [1873]. — Damski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2959 [1887]. — Königs u. Hoerlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 811, 2044 [1893]. — Koenigs u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3466 [1894].

[2]) Blanc, Compt. rend. **124**, 1361 [1897]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 820 [1898].

[3]) Kachler, Annalen d. Chemie **169**, 183 [1873]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 826 [1898]; **83**, 835 [1903].

[4]) Walker u. Hendersen, Journ. Chem. Soc. **67**, 340 [1895].

[5]) Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 505 [1894].

[6]) Bredt, Houben u. Lewy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1288 [1902].

Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$

```
              CH2
             /|
            / |
        HC /  |
           H3C-C-CH3
        HC\        /COOH
           \      /
            \  | /
              C
              |
              CH3
```

Siedep. 240°, Siedep.$_{10}$ = 128—130°, d_{20} = 1,0177, α_D = +199° (100 mm-Rohr); entsteht durch Destillation der Camphansäure oder durch Erhitzen von camphansaurem Barium im Rohr auf 200°[1]), ferner durch Kochen des Bromcamphersäureanhydrids mit Sodalösung[2]). — Aus ihr bildet sich beim Kochen mit Salpetersäure **Nitrocampholacton,** Schmelzp. 171°[3]).

cis-trans-(α-)Campholytsäure $C_9H_{14}O_2$

```
              CH
             /  \
            /  |  \
       H2C /   |   \COOH
          | H3C-C-CH3
       HC  \
            \

              C
              |
              CH3
```

Siedep. 240—242°, $d_{15/4}$ = 1,017, $[\alpha]_D$ = —5°; durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Camphersäure-o-monoäthylesters[4]).

α-Campholytalkohol $C_9H_{16}O$, Siedep. 200°, $d_{23/4}$ = 0,9273, n_D = 1,4762; durch Reduktion des α-Campholytsäureesters bzw. -amids[5]).

Isolauronolsäure (β-Campholytsäure) $C_9H_{14}O_2$

```
              C
             /||\
            / |  \
       H2C /  |   \COOH
          |   C-CH3
       H2C\   |
           \  |
            \ |
              C
             / \
           CH3 CH3
```

Schmelzp. 132—133° (monokline Prismen), Siedep. 247—249°, flüchtig mit Wasserdämpfen, in Wasser schwer löslich; sie entsteht als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von o-äthylcamphersaurem Natrium[6]), ferner durch Erhitzen usw. der Sulfocamphylsäure[7]), beim Schmelzen der Sulfocamphylsäure mit Ätzkali in eisernen Gefäßen[8]), aus der α-Campholytsäure beim

---

[1]) Woringer, Annalen d. Chemie **227**, 7 [1885].
[2]) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3506 [1894].
[3]) Schryver, Journ. Chem. Soc. **73**, 561 [1898].
[4]) Walker, Journ. Chem. Soc. **63**, 498 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 458 [1892]; vgl. Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 500 [1894]; **24**, 285 [1900].
[5]) Blanc, Compt. rend. **142**, 283 [1906].
[6]) Walker, Journ. Chem. Soc. **63**, 498 [1893]; **67**, 337 [1895]; **69**, 748 [1896]; **77**, 374 [1900].
[7]) Koenigs u. Hoerlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 814 [1892].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 829 [1898].

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder aus der Aminolauronsäure mit salpetriger Säure[1]), aus Bromdihydroisolauronolsäuremethylester durch Verseifung mit alkoholischem Kali[2]), durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von Camphersäureanhydrid in Chloroform[3]), ferner durch Synthese aus dem Isolaurolen[4]).

β-Campholytalkohol $C_9H_{16}O$, Siedep. 197°; durch Reduktion des Isolauronolsäureesters mittels Na bei Gegenwart von Wasser[5]).

β-Dihydrocampholytalkohol $C_9H_{18}O$, Siedep. 198°, $d_{21,5/4} = 0,9056$, $n_D = 1,4641$; aus Isolauronolsäureester mit Na und Alkohol[5]).

Campholacton $C_9H_{14}O_2$

CH₂ · HC · O · H₂C · CO · C(CH₃)(CH₃) · C · CH₃

Schmelzp. 50°, Siedep. 235—240°; durch Destillation der Camphansäure[6]) oder durch Erwärmen der γ-Lauronolsäure mit 35-proz. Schwefelsäure auf ca. 100° (vgl. γ-Lauronolsäure).

Dihydrolaurolacton $C_9H_{14}O_2$

CH · H₂C · CO · H₂C · O · C(CH₃)(CH₃) · C · CH₃

entsteht aus dem Lactam der Dihydroaminolauronolsäure[7]).

Isocampholacton $C_9H_{14}O_2$

CH · H₂C · O · H₂C · CO · C(CH₃)(CH₃) · C · CH₃

$Siedep._{50} = 155—157°$; ebenerwähntem Lacton isomer[8]).

---

[1]) Noyes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 548 [1896].
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 838 [1898].
[3]) Blanc. Compt. rend. **123**, 749 [1896]; **124**, 468, 624, 1361 [1897]; Bulletin de la Soc. chim. III, **15**, 1191 [1896]; **19**, 281, 533, 699 [1898].
[4]) Blanc, Compt. rend. **142**, 1084 [1906]; Bulletin de la Soc. chim. IV, **5**, 24 [1909].
[5]) Blanc, Compt. rend. **142**, 283 [1906].
[6]) Fittig u. Woringer, Annalen d. Chemie **227**, 10 [1885]. — Mahla u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2165 [1892]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 815 [1898]. — Blanc, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 352 [1898].
[7]) Bredt, Houben u. Lewy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1286 [1902].
[8]) Perkin u. Thorpe, Proc. Chem. Soc. **19**, 61 [1903].

Dihydroaminocampholytsäure $C_9H_{15}O_2 \cdot NH_2$

```
            CH
          / | \
    H2C/    |    \COOH
      | H3C-C-CH3
    H2C\         /NH2
         \      /
            C
            |
           CH3
```

entsteht aus β-Campheraminsäure mittels alkalischer Bromlösung[1]). — Das **Hydrochlorid** $C_9H_{15}O_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ hat den Schmelzp. 261—262°.

Dihydroaminolauronolsäure (Aminolauronsäure) $C_9H_{15}O_2 \cdot NH_2$

```
            CH
          / | \
    H2C/    |    \NH2
      | H3C-C-CH3
    H2C\    |    /COOH
         \  |   /
            C
            |
           CH3
```

bildet sich bei der Behandlung der α-Campheraminsäure mit alkalischer Bromlösung[2]). — Über die Derivate der Aminolauronsäure siehe die Originalarbeit[3]).

Laurolen C_8H_{14}

```
            CH
          / |
    HC/     |
      | H3C-C-CH3 (?)
    H2C     |
        \   |
           CH
            |
           CH3
```

Siedep. 119°, $d_{18,6/4} = 0{,}8019$, $[\alpha]_D = -18{,}47°$; entsteht beim Erhitzen von Camphansäure mit Wasser auf 180°, oder mit Jodwasserstoffsäure auf 150°, oder aus dem Kalksalz der Camphansäure durch trockne Destillation[4]), sowie durch langsames Erhitzen auf 250°[5]).

Isolaurolen C_8H_{14}

```
           CH
         / ||
    H2C/   ||
      |    C-CH3
    H2C    |
       \   |
           C
          / \
       CH3   CH3
```

1) Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 500 [1894].
2) Bredt, Houben u. Lewy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1286 [1902].
3) Noyes u. Taveau, Amer. Chem. Journ. **32**, 285 [1899]; **35**, 379 [1902].
4) Wreden, Annalen d. Chemie **163**, 336 [1872]; **187**, 171 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1379 [1873].
5) Aschan, Annalen d. Chemie **290**, 186 [1896].

Siedep.$_{742}$ = 108—108,2°, $d_{4/4}$ = 0,7953, $d_{15/15}$ = 0,7867; durch Erhitzen von Sulfocamphylsäure mit 25-proz. Phosphorsäure auf 175°[1]), ferner durch Erhitzen von Isolauronolsäure im Rohr auf 300°[2]) oder durch trockne Destillation des Ammoniumsalzes der Sulfocamphylsäure[3]) und aus dem Hydrobromid der Isolauronolsäure mittels Alkalien[4]).

Isolaurolendibromid $C_8H_{14}Br_2$, Schmelzp. 98°, campherartige Kristalle[5]).

Dihydroisolaurolen C_8H_{16}

```
        CH2
   H2C/ |
        | CH-CH3 (?)
   H2C\
        C

   CH3 CH3
```

Siedep.$_{750}$ = 113—113,5°, $d_{15/15}$ = 0,7762; aus dem Jodwasserstoff-Additionsprodukt an Isolaurolen durch Reduktion mittels Zinkstaub und verdünntem Alkohol[6]). Es liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 α, α-Dimethylglutarsäure.

Dihydrolaurolen C_8H_{16}, $d_{15/15}$ = 0,7633, $d_{4/4}$ = 0,7718, ist mit dem Dihydroisolaurolen nicht identisch, wie sich besonders aus der Bestimmung der magnetischen Rotation ergab[6]).

Isolauronsäure $C_9H_{12}O_3$

```
        COOH
         |
         C
   H2C/ \\CH
   H2C\  /CO
         C
        /
   CH3  CH3
```

Schmelzp. 133°; entsteht beim Oxydieren der Isolauronolsäure mittels Kaliumpermanganat in der Kälte[7]). — **Isolauronsäureoxim** $C_9H_{12}O_2 : NOH$ schmilzt bei 97—98°. — Durch weitere Oxydation der Isolauronsäure wurde die **α, α-Dimethylcarboxyadipinsäure** $C_9H_{14}O_6$ erhalten, die beim Versuch der Destillation sofort CO_2 abspaltet und in as-α, α-Dimethyladipinsäure übergeht.

Dihydroisolauronsäure $C_9H_{14}O_3$, Schmelzp. 88—89°, und die **Tetrahydroisolauronsäure** $C_9H_{16}O_3$ (Alkoholsäure), Schmelzp. 142—143°, entstehen durch stufenweise Reduktion der Isolauronsäure mittels Natriumamalgam und Na und Alkohol[7]).

Campherphoron $C_9H_{14}O$

```
   H3C   CH3
      \ /
       C
       ||
       C
   H2C/
          CO
   H2C\
       CH
       |
       CH3
```

Siedep. 208°, Siedep.$_{715}$ = 195—200°; bildet sich durch trockne Destillation des Kalksalzes der Camphersäure[8]). — Das **Hydroxylaminanlagerungsprodukt**[9]) **an Campherphoron**

[1]) Koenigs u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3470 [1894].

[2]) Blanc, Bulletin de la Soc. chim. III, **19**, 706 [1897]; Annales de Chim. et de Phys. VII, **18**, 181 [1899].

[3]) Damsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2959 [1887].

[4]) Walker u. Cormach, Journ. Chem. Soc. **77**, 379 [1900].

[5]) Blanc, Bulletin de la Soc. chim. IV, **5**, 24 [1909].

[6]) Crossley u. Renouf, Journ. Chem. Soc. **89**, 26 [1906].

[7]) Koenigs u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3467 [1894]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 796 [1898]. — Blanc, Compt. rend. **130**, 840 [1900].

[8]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3520 [1892]. — Koenigs u. Eppens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 260 [1892]; **26**, 810 [1893].

[9]) Harries u. Matfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1343 [1899].

$C_6H_9O \cdot C(NHOH)(CH_3)_2$ hat Schmelzp. 119—120°, dessen **Oxalat** den Schmelzp. 154°. — Durch Oxydation des Sulfats des Hydroxylaminanlagerungsproduktes mittels Kaliumbichromat entsteht das **7-Nitrosodihydrocampherphoron** $C_6H_9O \cdot C(NO)(CH_3)_2$, Schmelzp. 80—82°.

Dihydrocamphorylalkohol $C_9H_{18}O$

$$(H_3C)(CH_3)CH-CH<\begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}>CHOH \text{ ... } CH(CH_3)$$

Siedep. 185—192°, $d_{20} = 0,899$, $n_D = 1,4604$; aus Campherphoron durch Reduktion mittels Na und Alkohol. — **Phenylurethan** $C_9H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 82°. — **Acetat** $C_9H_{17} \cdot OCOCH_3$, Siedep.$_{14}$ = 92—94°, $d_{20} = 0,930$, $n_D = 1,432$[1]).

Dihydrocampherphoron $C_9H_{16}O$, Siedep. 184—185°, $d_{20} = 0,887$, $n_D = 1,4389$; durch Oxydation des Dihydrocamphorylalkohols mittels Chromsäure[2]). Synthetisch gewannen es Kötz und Schüler[2]). — Das **Oxim** $C_9H_{16} : NOH$ hat Schmelzp. 79°. — Das **Semicarbazon** $C_9H_{16} : NNHCONH_2$ hat Schmelzp. 196—197°.

Ketosäure $C_9H_{16}O_3$

$$(H_3C)(CH_3)CH-CO-H_2C-H_2C-CH(CH_3)-COOH$$

Siedep.$_{14}$ = 166—168°, $d_{20} = 1,0214$, $n_D = 1,4488$; entsteht bei der Oxydation des Dihydrocampherphorons mit Kaliumpermanganat[3]). — **Oxim** $C_9H_{16}O_2 : NOH$, Schmelzp. 75°. — **Semicarbazon** $C_9H_{16}O_2 : NNHCONH_2$, Schmelzp. 167—168°.

Ketosäure $C_9H_{16}O_3$

$$(H_3C)(CH_3)CH-CH(COOH)-H_2C-H_2C-CO-CH_3$$

Siedep.$_{14}$ = 156°; entsteht gleichzeitig mit eben beschriebener Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ bei der Oxydation des Dihydrocampherphorons mit Kaliumpermanganat. — **Semicarbazon** $C_9H_{16}O_2 : NNHCONH_2$ hat Schmelzp. 140°. — Erstere Ketosäure $C_9H_{16}O_3$ geht bei der Oxydation in **α-Methylglutarsäure** vom Schmelzp. 77°, letztere in **α-Isopropylglutarsäure** vom Schmelzp. 95° über.

---

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1021 [1902]; **37**, 236 [1904].

2) Kötz u. Schüler, Annalen d. Chemie **350**, 217 [1906]; vgl. Bouveault, Compt. rend. **130**, 415 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 160 [1900].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1021 [1902]; **37**, 236 [1904].

Dihydrocamphersäure (α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure) $C_{10}H_{18}O_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H2C/ \COOH
H2C\ /COOH
   CH
   |
   CH3
```

Schmelzp. 105—106° (optisch inaktiv); durch Verseifen ihres **Anhydrids** $C_{10}H_{16}O_3$, das neben anderen Produkten bei der Kalischmelze der Camphersäure entsteht[1]). Blanc[2]) synthetisierte die Dihydrocamphersäure.

Camphononsäure $C_9H_{14}O_3$

```
          CO
         /
        /    |
H2C/         |
   | H3C-C-CH3
H2C\          COOH
    \       /
     \     /
      \ | /
        C
        |
        CH3
```

entsteht bei der trocknen Destillation des Anhydrids der Homocamphoronsäure[3]) oder bei der Oxydation der Dihydrohomocamphersäure[4]).

Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$

```
           COOH
HOOC        |
   | H3C-C-CH3
H2C\        |    /COOH
    \       |   /
     \      |  /
        C
        |
        CH3
```

Schmelzp. 158°, $[\alpha]_D = -26{,}9°$ (wässerige Lösung); entsteht durch Oxydation der Camphononsäure oder direkt bei der Oxydation des Camphers mittels Salpetersäure[5]). — **Monomethylester** $C_9H_{13}O_6CH_3$, Schmelzp. 141—143°. — **Dimethylester** $C_9H_{12}O_6(CH_3)_2$, dickes Öl. — **Trimethylester** $C_9H_{11}O_6(CH_3)_3$, Siedep.$_{12}$ = 155°.

d-Camphoronsäure, Schmelzp. 158—159°, $[\alpha]_D = +27{,}05°$; durch Oxydation von l-Borneol dargestellt[6]). — **d, l-Camphoronsäure** schmilzt bei 172°. — Eine Synthese optisch inaktiver Camphoronsäure vom Schmelzp. 168° aus α-Bromisobuttersäureester wurde von Perkin und Thorpe ausgeführt[7]).

---

1) Crossley u. Perkin, Proc. Chem. Soc. **184**, 2171; Journ. Chem. Soc. **73**, 1 [1898].
2) Blanc, Compt. rend. **141**, 1030 [1905].
3) Lapworth u. Chapman, Journ. Chem. Soc. **75**, 986 [1899]; vgl. Proc. Chem. Soc. **17**, 148 [1901].
4) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **77**, 1070 [1900].
5) Bredt, Annalen d. Chemie **226**, 249 [1884]; **289**, 1 [1896]; **292**, 55 [1896]; **299**, 131 [1898].
6) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 17 [1895].
7) Perkin u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **71**, 1190 [1897].

Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_5$

```
              CO
              | \
HOOC          |  \O
    | H3C-C-CH3  |
 H2C            CO
     \    |   /
      \   |  /
         C
         |
        CH3
```

Schmelzp. 139°, löslich in Wasser; durch Destillation von Camphoronsäure[1]) oder beim Kochen von in Äther suspendierter Camphoronsäure mit Acetylchlorid[2]).

Camphoransäure $C_9H_{12}O_6 + H_2O$

```
              CO
             /|
            / |
HOOC       /  |
    |   O    C(CH3)2
  HC         |     COOH
     \       |    /
      \      |   /
          C
          |
         CH3
```

existiert in zwei Formen: α-**Modifikation**[3]) hat Schmelzp. 216,5° (monoklin), β-**Modifikation**[4]) hat Schmelzp. 209—210°; aus Camphoronsäure und Brom durch Erhitzen auf 160—165°. — **Monomethylester** $C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$ schmilzt bei 81—83° bzw. 157° (wasserfrei). — **Dimethylester** $C_9H_{10}O_6 \cdot (CH_3)_2$, Schmelzp. 111°. — **Camphoransäureanhydrid** $C_9H_{10}O_5$, Schmelzp. 137°, Siedep.$_{10}$ = 175°.

Balbiano'sche **Säure** $C_8H_{12}O_5$

```
             CH
            / | \
           /  |  \COOH
       O<  H3C-C-CH3
           \  |   /COOH
            \ |  /
              C
              |
             CH3
```

Schmelzp. 120—121° (d, l-Mod.), Schmelzp. 119°, $[\alpha]_D = +5{,}48°$, Schmelzp. 117 bis 119°, $[\alpha]_D = -3{,}35°$; durch Oxydation der Camphersäure in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat[5]). — Der **Dimethylester** $C_8H_{10}O_5(CH_3)_2$ hat Siedep.$_{20}$ = 164—165°, $d_{15\,15} = 1{,}145$. — **Diäthylester** $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ hat Siedep.$_{20}$ = 175—176°, $d_{15} = 1{,}0781$.

---

[1]) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **6**, 186 [1895].

[2]) Bredt, Annalen d. Chemie **292**, 87 [1896]. — Aschan, Annalen d. Chemie **302**, 56 [1898].

[3]) Kachler u. Spitzer, Monatshefte f. Chemie **9**, 709 [1888]. — Ostwald, Physikal. Chemie **3**, 403 [1888]; vgl. v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1958 [1897].

[4]) Bredt, Annalen d. Chemie **299**, 138 [1898].

[5]) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 640; **27**, Ref. 78; **30**, 289 [1897]; **32**, 1017 [1899].

2, 3, 3-Trimethylpentanolid-1, 4-säure-5 $C_8H_{12}O_4$

CH, H₃C / H₃C > C, O, COOH, CO, CH, CH₃

Schmelzp. 163—164°; durch Reduktion der Balbianoschen Säure mittels Jodwasserstoff[1]).

2, 3, 3-Trimethylpentandisäure $C_8H_{14}O_4$

CH_2, $H_3C-C-CH_3$, COOH, COOH, CH, CH_3

entsteht aus vorstehender Säure bei weitergehender Reduktion[1]). — Das **Anhydrid der Balbianoschen Säure** $C_8H_{10}O_4$ ist amorph[2]).

Campheroxim $C_{10}H_{16} : NOH$

CH, H_2C, CH_2, $H_3C-C-CH_3$, H_2C, C : NOH, C, CH_3

Schmelzp. 120°, monoklin, Siedep. 249—250°, $[\alpha]_D = -41{,}38°$; aus Campher und Hydroxylamin in alkalischer Lösung[3]). Weitere Angaben über die Darstellung des Campheroxims und seine physikalischen Eigenschaften siehe in den Originalarbeiten[4]).

Campheroximmethyläther $C_{10}H_{16} : NOCH_3$, Siedep.$_{760}$ = 210°, Siedep.$_{16}$ = 97,5—98°, $d_{20/4} = 0{,}9605$, $d_{20/20} = 0{,}9631$, $[\alpha]_{D_{20}} = -13{,}05°$; aus Campheroxim in alkoholischer Lösung mittels Na und Jodmethyl[5]).

Campheroximäthyläther $C_{10}H_{16} : NOC_2H_5$, Siedep.$_{765}$ = 218—219°, $d_{23/5} = 0{,}947$, $[\alpha]_D = -19{,}0°$ (Brühl, Forster).

Campheroximbenzyläther $C_{10}H_{16} : NOCH_2C_6H_5$, $[\alpha]_D = -16{,}4°$ (Forster).

---

1) Balbiano, a. a. O.

2) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1901 [1897].

3) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 605 [1889]. — Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 35 [1896]; vgl. Naegeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 497 [1883]; **17**, 805, 2069 [1884].

4) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 835 [1895]. — Muthmann, Annalen d. Chemie **250**, 357 [1888]. — Konowalow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **33**, 46 [1901]. — Pope, Zeitschr. f. Krystallographie **31**, 125; Journ. Chem. Soc. **75**, 1106 [1899].

5) Brühl, Physikal. Chemie **16**, 218 [1895]. — Forster, Journ. Chem. Soc. **71**, 1033 [1897]; **77**, 263, 1154 [1900].

Campheroximacetat $C_{10}H_{16} : NO \cdot COCH_3$, $[\alpha]_D = -45{,}8°$; aus Campheroximnatrium und Acetylchlorid oder aus Campheroxim und Essigsäureanhydrid[1]).

Campheroximbenzoat $C_{10}H_{16} : NO \cdot COC_6H_5$, Schmelzp. 88—90°, $[\alpha]_D = -40{,}7°$ (alkohol. Lösung) (Forster, Pope).

Campheroximessigsäure $C_{10}H_{16} : NO \cdot CH_2COOH$, Schmelzp. 100—102°, $[\alpha]_D = -5{,}9°$ (alkohol. Lösung) (Forster).

Monochlorcampheroxim $C_{10}H_{15}Cl : NOH$, Schmelzp. 290°[2]).

β-Chlorcampheroxim $C_{10}H_{15}Cl : NOH$, Schmelzp. 134°, $[\alpha]_D = -58{,}1°$[3]).

β-Bromcampheroxim $C_{10}H_{15}Br : NOH$, Schmelzp. 156°, $[\alpha]_D = -73{,}5°$ (Forster); aus β-Bromcampher und Hydroxylamin.

1, 1-Chlornitrocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CCl \cdot NO_2}$, Schmelzp. 217°, $[\alpha]_D = -53{,}1°$ (alkohol. Lösung); aus Campheroxim mit alkalischer Chlorlösung oder aus dem Kaliumsalz des Pseudonitrocamphans mittels Chlorwasser[4]).

1, 1-Bromnitrocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CBr \cdot NO_2}$, Schmelzp. 220°, $[\alpha]_D = -53{,}8°$; aus Campheroxim oder 1-Nitrocamphan mittels unterbromiger Säure[5]).

1, 1-Jodnitrocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CJ \cdot NO_2}$; aus Kaliumpseudonitrocamphan und Jodjodkaliumlösung (Forster).

1-Nitrocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CH \cdot NO_2}$, Schmelzp. 147—148°, $[\alpha]_D = +4{,}6°$ (alkohol. Lösung); aus Bromnitrocamphan in alkoholischer Lösung und Alkali (Forster).

1-Pseudonitrocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C : NOH : O}$, Schmelzp. 74°, $[\alpha]_D = -75{,}6°$ (alkohol. Lösung); beim Ansäuern der alkalischen Lösung des 1-Nitrocamphans. Die Pseudoverbindung ist unbeständig und geht leicht in erstere Form über (Forster).

1-Nitrocamphen $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{C \cdot NO_2}$, Schmelzp. 56°, $[\alpha]_D = +112°$ (alkohol. Lösung); aus 1, 1-Bromnitrocamphan und $AgNO_3$ unter Abspaltung von HBr (Forster). An diese ungesättigte Verbindung lagert sich HBr im umgekehrten Sinne wieder an.

1-Aminocamphen $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{C \cdot NH_2}$, Schmelzp. 46°, $Siedep._{758} = 191—192°$, $[\alpha]_D = +59{,}7°$ (alkohol. Lösung); aus Nitrocamphen durch Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig (Forster).

1-Hydroxycamphen (Enolform des Camphers) $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{C(OH)}$, Schmelzp. 74°, $Siedep._{750} = 212°$, $[\alpha]_D = +34{,}1°$ (alkohol. Lösung) (Forster).

1-Hydroxycamphenmethyläther $C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{C \cdot OCH_3}$, $Siedep._{766} = 193—194°$, $d_{20/20} = 0{,}9314$, $[\alpha]_D = -24{,}5°$ (Benzollösung); aus 1-Hydroxycamphen, Methyljodid und Silberoxyd (Forster).

1-Chlor-2-aminocamphan $C_8H_{14}\langle{}^{CH \cdot NH_2}_{CHCl}$, Öl; aus α-Aminoborneol durch PCl_5 bei Gegenwart von $POCl_3$[6]).

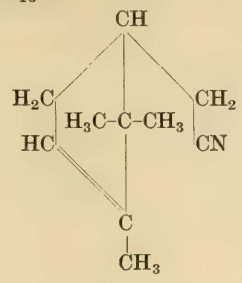
Camphenamin $C_8H_{14}\langle{}^{C \cdot NH_2}_{CH}$, $Siedep._{748} = 205—207°$, $d_{20} = 0{,}9399$, $n_D = 1{,}4935$, $[\alpha]_D = -4° 9'$ (methylalkohol. Lösung)[6]).

β-Isocampher $C_8H_{14}\langle{}^{COH}_{CH}$ (?), Schmelzp. 102°, $[\alpha]_D = +17° 39'$ (methylalkohol. Lösung); aus Camphenamin und salpetriger Säure[6])[7]).

---

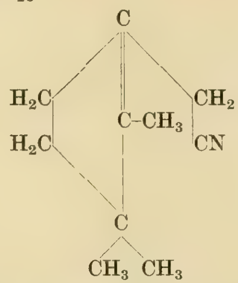
[1]) Forster, a. a. O. — Frankfurter u. Mayo, Amer. Chem. Journ. **21**, 472 [1899].
[2]) Frankfurter u. Glasoe, Amer. Chem. Journ. **21**, 474 [1899].
[3]) Forster, Journ. Chem. Soc. **81**, 272 [1902].
[4]) Forster, Journ. Chem. Soc. **77**, 263 [1900].
[5]) Forster, Journ. Chem. Soc. **75**, 1145 [1899]; **77**, 264 [1900]; **79**, 646 [1901].
[6]) Duden u. Macintyre, Annalen d. Chemie **313**, 68 [1900].
[7]) Duden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 481 [1900].

α-Campholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$



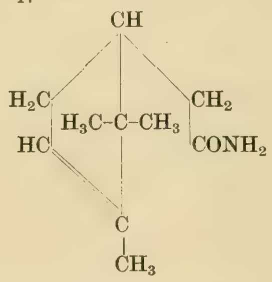
Siedep. 226°, $d_{23} = 0,9152$, $n_{D_{23}} = 1,46653$; entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Campheroxim beim Kochen desselben mit 20proz. Schwefelsäure[1]) während kurzer Zeit oder durch gelinde Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim. Wendet man hohe Temperatur oder konzentriertere Säuren zur Wasserabspaltung an[2]), so entsteht ein Gemisch von α- und β-Campholensäurenitril mit folgenden Daten: Siedep. 226—227°, $d_{20} = 0,910$, $n_{D_{20}} = 1,46648$.

β-Campholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$



Siedep. 225°, $d_{20} = 0,90935$, $n_{D_{20}} = 1,47047$; wird aus dem α-Nitril durch Behandlung mit konzentrierten Säuren erhalten und entsteht auch direkt aus Campheroxim beim Erwärmen mit gleichen Teilen Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade während 1—2 Stunden[3]).

α-Campholensäureamid $C_{10}H_{17}ON$



Schmelzp. 125°, $[\alpha]_D = -4,4°$ (alkohol. Lösung); durch Verseifen des α-Nitrils[4]) oder beim Erhitzen von campholensaurem Ammonium auf 250°[5]).

---

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 3007 [1896]. — Béhal, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 838 [1895].

[2]) Naegeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2981 [1883]; **17**, 805 [1884]. — Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2069 [1894]. — Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 485 [1887]. — Balbiano, Gazzetta chimica ital. **16**, 133 [1886].

[3]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1083, 2167 [1895]; **30**, 243 [1897].

[4]) Naegeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 805 [1884]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 3009, 3013 [1896].

[5]) Goldschmidt u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2071 [1884].

Dihydrocampholenolacton („β-Campholenlacton“) $C_{10}H_{16}O_2$

CH
H_2C CH_2
C–CH_3
O
H_2C CO
C
CH_3 CH_3

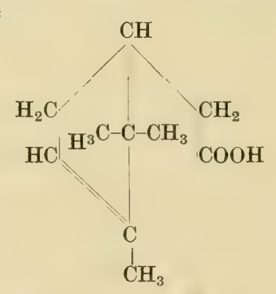
Schmelzp. 30°, Siedep. 255°, Verbrennungswärme 1352,8 Cal.; entsteht bei dreitägigem Stehen des Jodhydrats des α-Campholensäureamids durch Umlagerung[1]).

β-Campholensäureamid $C_{10}H_{17}ON$

C
H_2C CH_2
C–CH_3
H_2C $CONH_2$
C
CH_3 CH_3

Schmelzp. 86°; bildet sich aus dem α-Amid beim Behandeln mit konz. Mineralsäuren[2]) oder durch Verseifung von β-Campholensäurenitril mit 30proz. alkoholischer Kalilauge[3]), beim mehrstündigen Erhitzen von β-campholensaurem Ammonium im Rohr auf über 200°[4]), beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Isoaminocampher bis zum Sieden oder beim Kochen von Dihydrocampholenimid mit Alkalien[4]).

α-Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$



Siedep. 256°, $d_0 = 1{,}0092$, $n_D = 1{,}4690$, rechtsdrehend; durch Verseifung des α-Nitrils[5]) oder des α-Campholensäureamids[6]) mit alkoholischem Kali. Die Säure zerfällt beim Erhitzen für sich, besonders nach Zusatz von Na, in **Campholen** C_9H_{16} und CO_2.

---

[1]) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 839 [1895].
[2]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1083, 2168 [1895]. — Béhal, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 837 [1895].
[3]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 245 [1897].
[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 329 [1897].
[5]) Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2070 [1884]. — Wallach, Annalen d. Chemie **269**, 338 [1892].
[6]) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 842 [1895]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2169 [1895].

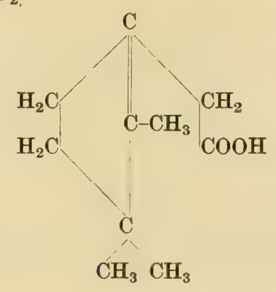
anti-Dioxydihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_4$

```
              CH
           /  |  \
      H2C/    |    \CH2
        |  H3C-C-CH3 |
    HOHC\     |     COOH
          \   |
           \  |
             COH
              |
             CH3
```

entsteht bei der Oxydation der α-Campholensäure mit alkalischer Permanganatlösung. Ihre Konstitution wurde durch weiteren Abbau zur Isocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure erwiesen[1]).

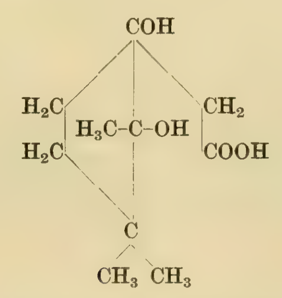
α-Campholensäureäthylester $C_{10}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$ hat Siedep. 222—224° [2]).

β-Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$



Schmelzp. 53,5°, Siedep. 247—248°; durch Verseifen des zugehörigen Nitrils[3]), aus Isoaminocampher mittels verdünnter Salzsäure[4]) oder aus syn-Oxydihydrocampholensäure mit verdünnten Säuren[5]).

Dioxydihydrocampholensäure $C_{10}H_{16}O_2 \cdot (OH)_2$



entsteht bei der Oxydation der β-Campholensäure mittels Kaliumpermanganat[6]) als erstes Oxydationsprodukt, das aber weiter mittels Chromsäure in Dimethylhexanonsäure, Dimethylglutarsäure und Dimethylbernsteinsäure übergeführt werden konnte.

---

[1]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 529, 3014 [1896]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 3023 [1896].

[2]) Tiemann, a. a. O. — Béhal, Compt. rend. **119**, 799 [1894]; **120**, 927 [1895].

[3]) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. III, **13**, 842 [1895]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1082, 2169 [1895]; **30**, 246 [1897[.

[4]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1083 [1895].

[5]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 409 [1897].

[6]) Béhal, Compt. rend. **121**, 465 [1895]. — Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 242 [1897].

α-Dihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_2$

```
              CH
            / | \
        H2C/  |  \CH2
          | H3C-C-CH3 |
        H2C\        COOH
             \
              CH
              |
              CH3
```

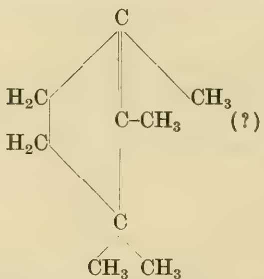
Siedep. 258°, Siedep.$_{22}$ = 160°, d = 0,9805, $\alpha_D = +28° 26'$ (100 mm-Rohr); wurde aus ihrem Nitril gewonnen, das hinwiederum aus Campherimin durch Erhitzen desselben dargestellt werden kann[1]).

β-Oxydihydrocampholensäure $C_{10}H_{18}O_3$

```
              CH
            / | \
        H2C/  |  \CH2
          |  HO-C-CH3 |
        H2C\    |   COOH
             \  |
              C
             / \
          CH3   CH3
```

Schmelzp. 105°, wurde aus Dihydrocampholenolacton dargestellt[2]).

Campholen C_9H_{16}



Siedep. 134°, $d_0 = 0,813$, $d_{20} = 0,8034$, $n_D = 1,44406$; wird bei mehreren Reaktionen, wie Erhitzen der Campholensäuren für sich[3]) oder mit Natronkalk, Kalk[4]) usw. erhalten synthetisch wurde dieser Kohlenwasserstoff von Blanc[5]) aufgebaut und ihm obige Konstitution zuerteilt.

Camphernitrimin (Pernitrosocampher) $C_{10}H_{16}O_2N_2$

```
              CH
            / | \
        H2C/  |  \CH2
          | H3C-C-CH3 |
        H2C\    |   /C · N2O2
             \  |  /
              C
              |
              CH3
```

---

[1]) Mahla u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1932 [1900].

[2]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1084 [1895].

[3]) Béhal, Compt. rend. **119**, 799, 858, [1894]. — Bulletin de la Soc. chim. **III**, **13**, 844, [1895].

[4]) Kachler, Annalen d. Chemie **162**, 266 [1872]. — Goldschmidt u. Zürrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 484 [1887].

[5]) Blanc, Compt. rend. **145**, 682 [1907].

Schmelzp. 39° (stabile Form), Schmelzp. 65—70° (labile Form); aus Campheroxim und salpetriger Säure[1]) oder Amylnitrit[2]).

Isocampher $C_{10}H_{16}O$

$$\begin{array}{c} H_3C\quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH\ CH_2 \\ HC\qquad CH_2 \\ HC\qquad CO \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Siedep. 216°, Siedep.$_{33}$ = 115—117°, d_{21} = 0,9191, n_D = 1,4798; aus Pernitrosocampher und Vitriolöl bei 0°[3]); er geht in m-Cymol über, wodurch seine Konstitution aufgeklärt wurde[4]).

Camphenon $C_{10}H_{14}O$, Schmelzp. 168—170°; entsteht durch Erhitzen des Diazocamphers[5]). — **Camphenonoxim** $C_{10}H_{14}$: NOH, Schmelzp. 132°[6]).

Bornylamin $C_{10}H_{17}NH_2$

$$\begin{array}{c} CH \\ H_2C\qquad\qquad CH_2 \\ H_3C{-}C{-}CH_3 \\ H_2C\qquad\qquad CH\cdot NH_2 \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

wird bei der Reduktion des Campheroxims[7]) oder durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat auf 220—230° gewonnen[8]). Durch die Untersuchungen von Forster[9]) wurde erwiesen, daß dieses „Bornylamin" ein Gemisch zweier Bornylamine ist, die im Verhältnis von Borneol und Isoborneol zueinander stehen. Forster trennte beide über ihre Hydrochloride und erhielt:

d-Bornylamin, Schmelzp. 163°, $[\alpha]_D$ = +45,5°. — Das **Hydrochlorid der Base** $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$ hat $[\alpha]_D$ = +22,7° (alkohol. Lösung). — **Methylbornylamin** $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3$, Siedep.$_{759}$ = 205°, d_{20} = 0,9075, $[\alpha]_D$ = +96,8°. — **Dimethylbornylamin** $C_{10}H_{17} \cdot N(CH_3)_2$, Siedep.$_{763}$ = 210—212°, d_{16} = 0,9123, $[\alpha]_D$ = +62,5°. — **Formylbornylamin** $C_{10}H_{17}NH \cdot CHO$, Schmelzp. 93°, $[\alpha]_D$ = —42,1° (alkohol. Lösung). — **Bornylcarbamid** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONH_2$, Schmelzp. 175°. — **Bornyloxamid** $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$, Schmelzp. 140°, $[\alpha]_D$ = —29,6°. — **Benzoylbornylamin** $C_{10}H_{17} \cdot NHCOC_6H_5$, Schmelzp. 139°, $[\alpha]_D$ = —21,8°. — **Benzylidenbornylamin** $C_{10}H_{17}N:CHC_6H_5$, Schmelzp. 58—59°. — **Bornylphenylcarbamid** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 270°.

---

[1]) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 36 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1078 [1896]. — Tiemann u. Mahla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2810 [1896].

[2]) Angeli, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 30 [1896].

[3]) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 36 [1896].

[4]) Spica, Gazzetta chimica ital. **31**, II, 286 [1901].

[5]) Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 351 [1893]; **24**, II, 44, 317 [1894].

[6]) Angeli u. Rimini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1078 [1896]. — Harries u. Matfus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1342 [1899].

[7]) Leuckart u. Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 104 [1887]. — Tafel u. Pfeffermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1515 [1902]. — Konowalow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellschaft **33**, 46 [1901].

[8]) Leuckart u. Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 104 [1887]. — Wallach u. Griepenkerl, Annalen d. Chemie **269**, 347 [1892].

[9]) Forster, Journ. Chem. Soc. **73**, 386 [1898]; **75**, 934 [1899]; **77**, 1152 [1900]; Proc. Chem. Soc. **193**, 97.

l-Neobornylamin, Schmelzp. 184°, $[\alpha]_D = -43{,}7°$ (alkohol. Lösung), $[\alpha]_D = -27{,}0°$ (benzol. Lösung). — Das **Chlorhydrat** $C_{10}H_{17}NH_2 \cdot HCl$ hat $[\alpha]_D = -39{,}0°$ (alkohol. Lösung). — **Formylneobornylamin** $C_{10}H_{17}NH \cdot CHO$, Schmelzp. 72—73°, $[\alpha]_D = -19{,}4°$ (alkohol. Lösung). — **Neobornylcarbamid** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONH_2$, Schmelzp. 169°. — **Neobornylphenylcarbamid** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 254°. — **Neobornylcarbimid** $C_{10}H_{17} \cdot N : CO$, Schmelzp. 88°.

Camphersemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 236—238°; aus Campher und Semicarbazid[1]) oder aus dem Pernitrosocampher[2]).

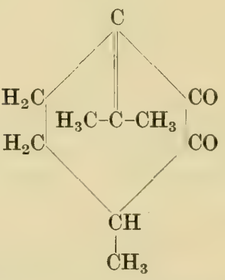
d-Campher-p-bromphenylhydrazon $C_{10}H_{16} : NNHC_6H_4Br$, Schmelzp. 101°; aus Campher und p-Bromphenylhydrazin in stark essigsaurer Lösung[2]).

Isonitrosocampher $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:NOH\\ CO\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 153—154°; entsteht aus Campher, Natrium und Isoamylnitrit[3]) oder aus Camphocarbonsäure und Natriumnitrit[4]). Der Isonitrosocampher existiert in zwei verschiedenen Modifikationen, von denen die **syn-Mod.** den Schmelzp. 153—154°, die **anti-Mod.** den Schmelzp. 114° hat[5]).

Campherdioxim $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:NOH\\ C:NOH\end{matrix}\right.$ existiert in mehreren Modifikationen, für welche die Schmelzp. 181—182°, 220—221°, 131—132°, 244—245° gefunden wurden; es entsteht aus Isonitrosocampher und Hydroxylamin[6]).

Campherchinon $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 198°, sublimiert schon unter 100°; entsteht aus Isonitrosocampher in Eisessiglösung und Natriumnitrit oder durch Kochen einer Lösung von Isonitrosocampher und Natriumbisulfit mit verdünnter Schwefelsäure[7]), ferner in größerer Menge aus Isonitrosocampher, gelöst in Eisessig, und Natriumbisulfit[8]) sowie aus Oxymethylencampher durch Oxydation mittels Chromsäure[9]).

Campherisochinon $C_{10}H_{14}O_2$



Schmelzp. 113°; aus Campherchinon und Schwefelsäure, die 5—6% Anhydrid enthält[10]).

Campherchinonsemicarbazon $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:NNHCONH_2\\ CO\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 228—229°[11]).

α-Aminocampheroxim $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH\cdot NH_2\\ C:NOH\end{matrix}\right.$, Schmelzp. 144—145°, $[\alpha]_D = +60{,}5°$ (alkoholische Lösung); aus α-Aminocampher und Hydroxylamin[12]).

---

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2192 [1895].
[2]) Rimini, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 603 [1900].
[3]) Claisen u. Manasse, Annalen d. Chemie **274**, 73 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 530 [1889].
[4]) Oddo, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 87 [1893].
[5]) Forster, Proc. Chem. Soc. **21**, 22 [1905]; Journ. Chem. Soc. **87**, 232 [1905]; vgl. über weitere Derivate ebenda **93**, 242 [1908].
[6]) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 243 [1893]. — Angelico u. Montalbano, Gazzetta chimica ital. **30**, III, 297 [1900].
[7]) Claisen u. Manasse, Annalen d. Chemie **274**, 84 [1893].
[8]) Lapworth u. Chapman, Journ. Chem. Soc. **79**, 380 [1901].
[9]) Bishop, Claisen u. Sinclair, Annalen d. Chemie **281**, 346 [1894].
[10]) Manasse u. Samuel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3258 [1898]. — Bredt, Rochussen u. Mohnheim, Annalen d. Chemie **314**, 388 [1900].
[11]) Lapworth u. Chapman, Journ. Chem. Soc. **79**, 381 [1901].
[12]) Lapworth u. Harwey, Journ. Chem. Soc. **81**, 550 [1902].

Oxycampheroxim $C_8H_{14}\langle{CHOH \atop C:NOH}$, Schmelzp. 86—87°, Schmelzp. 121—122° (wasserfrei)[1].

Natriumcampher $C_8H_{14}\langle{CHNa \atop CO}$, weißes Pulver; wird erhalten durch Hinzufügen von Na zu einer Lösung des Camphers in einem indifferenten Lösungsmittel[2].

Oxymethylencampher $C_8H_{14}\langle{C:CHOH \atop CO}$, Schmelzp. 80—81°, Siedep. 251°; ist in Alkalien leicht löslich; er entsteht aus Campher, Natrium und Isoamylformiat[3]. — Die alkoholische Lösung des Oxymethylencamphers gibt mit Eisenchloridlösung eine rotviolette Färbung.

Amidomethylencampher $C_8H_{14}\langle{C:CHNH_2 \atop CO}$, Schmelzp. 164—165°; aus Oxymethylencampher und Ammoniak[4].

Oxymethylencamphermethyläther $C_8H_{14}\langle{C:CHOCH_3 \atop CO}$, Schmelzp. 40°, Siedep. 262°, $d_{20/4} = 1{,}0245$, $n_D = 1{,}50$[5]. — Weitere Derivate des Oxymethylencamphers siehe in der Arbeit von Brühl.

Camphylglykol $C_8H_{14}\langle{CH \cdot CH_2OH \atop CHOH}$, Schmelzp. 118—119° (cis-trans-Mod.), Schmelzp. 87° (cis-Mod.), Siedep.$_{14-15}$ = 168—171°; entsteht in beiden Formen bei der Reduktion des Oxymethylencamphers mittels Na und Amylalkohol. — Bei der Oxydation gibt das cis-Glykol Camphersäure, während das cis-trans-Glykol hauptsächlich in cis-trans-Borneolcarbonsäure vom Schmelzp. 171° übergeht; ferner spaltet das cis-Glykol verhältnismäßig leicht Wasser ab unter Bildung von Bornylenglykol[6].

Camphocarbonsäure $C_8H_{14}\langle{CH \cdot COOH \atop CO}$, Schmelzp. 128—129° unter Zersetzung; durch Einleiten von CO_2 in eine ätherische Lösung von Campher, in die Natriumdraht hineingepreßt ist[7], oder aus Bromcampher, Na und CO_2[8] oder Bromcampher-Magnesium und CO_2[9]. — Die Salze und Ester usw. der Camphocarbonsäure siehe in den Originalarbeiten[10]. — **Methylester,** Siedep.$_{20}$ = 155—160°[11].

Borneolcarbonsäure $C_8H_{14}\langle{CH \cdot COOH \atop CHOH}$ existiert in zwei stereoisomeren Formen vom Schmelzp. 170—171° (cis-Mod.) bzw. 102—103° (cis-trans-Mod.); sie entsteht bei der Reduktion der Camphocarbonsäure in alkalischer Lösung mittels Kaliumamalgam unter Einwirkung des elektrischen Stromes[12]. Bei langsamer Destillation der Borneolcarbonsäure vom Schmelzp. 101—102° im Vakuum wird Wasser abgespalten unter Bildung der

Dehydroborneolcarbonsäure (Bornylencarbonsäure) $C_{11}H_{16}O_2$, Siedep.$_{13}$ = 158°, Schmelzp. 112—113° (aus Aceton); in besserer Ausbeute entsteht sie bei der Destillation der acetylierten Borneolcarbonsäuren. — **Bornylencarbonsäureanhydrid** $C_{22}H_{30}O_3$, Siedep.$_{15}$ = 220—225°, Schmelzp. 97°. — **β-Bromcamphancarbonsäure (β-Bromhydrobornylen-**

---

1) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 668 [1897].
2) Beckmann u. Schliebs, Annalen d. Chemie **289**, 71 [1896].
3) Bishop, Claisen u. Sinclair, Annalen d. Chemie **281**, 331 [1894]; vgl. Brühl, Physikal. Chemie **34**, 32. — Drude, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 954 [1897].
4) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2069 [1904].
5) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2403 [1894].
6) Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. **123909**, Kl. 12o; **127855**, Kl. 12o. — Bredt, Annalen d. Chemie **366**, 62 [1909].
7) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3385 [1891].
8) Oddo, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 74 [1893].
9) Zelinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 208 [1903]. — Malmgreen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2622 [1903].
10) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 290 [1893]; **35**, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; **36**, 668, 1305, 1722, 4272 [1903]; **37**, 2512, 3943 [1904]; **38**, 1868 [1905].
11) Minguin, Bulletin de la Soc. chim. III, **7**, 75 [1892]; Annales de Chim. et de Phys. VII, **2**, 279 [1894].
12) Bredt, Annalen d. Chemie **348**, 199 [1906]; **366**, 1 [1909].

carbonsäure) $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot COOH \\ | \\ CHBr\end{matrix}$, Schmelzp. 90—91°, aus Bornylencarbonsäure und Eisessig-Bromwasserstoffsäure; ist das Ausgangsprodukt für die Darstellung reinen Bornylens.

ortho-Camphancarbonsäure $C_{11}H_{18}O_2$

$$\begin{matrix} & CH & \\ H_2C & & CH \cdot COOH \\ | & H_3C\text{-}C\text{-}CH_3 & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

Schmelzp. 90—91°, Siedep.$_{13}$ = 153°; wurde durch Reduktion der β-Bromhydrobornylencarbonsäure mit Natriumamalgam gewonnen[1]).

α-Methylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_3 \\ | \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 38°, Siedep. ca. 220°, $[\alpha]_D = +270{,}65°$; aus Methylcamphocarbonsäureester mit alkoholischem Kali[2]).

α-Äthylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\end{matrix}$, Siedep. 226—229°; aus Natriumcampher und Äthyljodid[3]).

Isobutylcamphol $C_{14}H_{26}O = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2 \cdot CH<\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix} \\ | \\ CHOH\end{matrix}$, Schmelzp. 55°, $[\alpha]_D = +20° 7'$ (alkohol. Lösung); entsteht beim Erhitzen von Campher mit einer Lösung von Na in Isobutylalkohol während 24 Stunden im Rohr auf 220—230°[4]).

Isobutylcampher $C_{14}H_{24}O$, Schmelzp. 28°, $[\alpha]_D = +72° 4'$; aus Isobutylcamphol durch Oxydation mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung[4]).

Benzylidencampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C : CHC_6H_5 \\ | \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 95—96° (optisch aktiv), Schmelzp. 78° (optisch inaktiv), d = 1,132; durch Einwirkung von Benzaldehyd auf eine alkoholische Lösung des Camphers in Natriumäthylat[5]). — Das **Oxim** schmilzt bei 197°, $[\alpha]_D = +389°$ (Chloroformlösung).

Benzylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH \cdot CH_2C_6H_5 \\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 51—52°, Siedep.$_{70}$ = 220—225°; aus Benzylidencampher durch Reduktion mittels Na-amalgan oder aus Campher und Natriumbenzylat oder aus Natriumcampher und Benzylchlorid[5]).

Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$

$$\begin{matrix} & CH & \\ H_2C & & CH_3 \\ | & H_3C\text{-}C\text{-}CH_3 & \\ H_2C & & COOH \\ & C & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

Schmelzp. 106—107°, Siedep. 255°, $[\alpha]_D = +49{,}8°$ bzw. $-49° 1'$, wird aus ihren Salzen durch CO_2 in Freiheit gesetzt; entsteht beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Kali

[1]) Bredt, Annalen d. Chemie **366**, 60 [1909].
[2]) Minguin, Compt. rend. **112**, 1369 [1891].
[3]) Baubigny, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 409; **1868**, 298.
[4]) Haller u. Minguin, Compt. rend. **142**, 1309 [1906].
[5]) Haller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 732 [1891]; Compt. rend. **130**, 689 [1900].

in Bomben[1]) oder durch Erhitzen von Natriumcampher während 24 Stunden im Autoklaven auf 280° [2]), ferner aus Borneol durch direktes Erhitzen mit KOH während 24 Stunden auf 250—275° [3]). Neben der Campholsäure entsteht bei diesen Reaktionen noch eine ev. isomere Form derselben, die

Isocampholsäure $C_{10}H_{18}O_2$, Siedep. 255—256°, Siedep.$_{65}$ = 180—181°, $d_0 = 0,9941$, $[\alpha]_D = +24,38°$.

l-Campholsäureanhydrid $(C_9H_{17}CO)_2O$, Schmelzp. 57—58°; aus l-Campholsäure und Essigsäureanhydrid[3]). — **d-Campholsäureanhydrid** $(C_9H_{17}CO)_2O$, Schmelzp. 56°, Siedep.$_{20}$ = 209—210°.

d-Campholsäuremethylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CH_3$, Siedep. 208°, $d_0 = 0,9723$. — **d-Campholsäureäthylester** $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$, Siedep.$_{759}$ = 220°, $d_0 = 0,9534$. — **l-Campholsäureäthylester** $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$, Siedep.$_{765}$ = 228°.

Acetylcampholsäuremethylester $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}_{COOCH_3}$, Siedep.$_{50}$ = 190°, $[\alpha]_D$ = +73° 29′; aus Cyancampholsäuremethylester, Methylmagnesiumjodid usw.[4]). — Über weitere Derivate siehe die angegebene Originalarbeit.

Isocampholsäuremethylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CH_3$, Siedep. 216—218°, $d_0 = 0,9593$. — **Äthylester** $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$, Siedep. 228—229°, $d_0 = 0,9477$.

Benzylidencampholsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CH : CHC_6H_5}_{COOH}$; durch Erhitzen von Benzylidencampher oder Monobrombenzylcampher mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure im Autoklaven auf 100° [5]); gleichzeitig entsteht hierbei die

Phenyloxyhomocampholsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5}_{COOH}$, Schmelzp. 200—202°.

Kobalticyanhydrat des Camphers $2\,C_{10}H_{16}O + H_3CoCN_6 + H_2O$, weiße Nadeln[6]).

Chloralhydratcampher $CCl_3CHO \cdot H_2O + C_{10}H_{16}O$, festes Produkt; aus Campher und Chloralhydrat beim Zusammenreiben[7]).

Fenchon = 1, 3, 3-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanon-2.

Mol.-Gewicht 152.
Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H, 10,52% O.

$C_{10}H_{16}O$.

```
            CH
           /
H2C/          \C/CH3
                 \CH3
         CH2
H2C\          /CO

            C
            |
            CH3
```

Vorkommen: In Fenchelölen (*Foeniculum vulgare*), so im deutschen, rumänischen, galizischen und mährischen Fenchel[8]), und im Kobuschiöl[9]) (*Magnolia Kobus* D. C.), als d-Modifikation, im Thujaöl[10]) (*Thuja occidentalis*, L.), im Blätteröl von *Thuja plicata*[11]) als l-Modifikation.

---

1) Berthelot, Annalen d. Chemie **110**, 368 [1859]; **112**, 363 [1859].
2) Guerbet, Annales de Chim. et de Phys. VII, **4**, 291 [1895].
3) Guerbet, Compt. rend. **147**, 70 [1908]; **148**, 98 [1909].
4) Haller u. Weismann, Compt. rend. **144**, 297 [1907].
5) Haller u. Minguin, Compt. rend. **130**, 1362 [1900].
6) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2694 [1901].
7) Zeidler, Jahresbericht f. Chemie **1878**, 645. — Cotton, Pharmaz. Ztg. **32**, 150 [1886].
8) Wallach u. Hartmann, Annalen d. Chemie **259**, 324 [1890].
9) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1908**, 130.
10) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 99 [1892].
11) J. W. Brandel, Pharmac. Review **26**, 248 [1908].

Darstellung: Aus Fenchylalkohol, der aus Eucalypten durch Erhitzen mit Benzoesäure auf 150° dargestellt werden kann, durch Oxydation[1]).

Eigenschaften: Schmelzp. 6—8,5°, Siedep. 193—194°, d_{20} = 0,946, d_0 = 0,961—0,963, $n_{D_{20}}$ = 1,46300, $[\alpha]_D$ = +71,97° (aus Fenchelöl), $[\alpha]_D$ = —66,94° (aus Thujaöl). Über das kryoskopische Verhalten siehe die Originalarbeit[2]).

Verhalten des Fenchons im Organismus: Die bei der Verabreichung von Fenchon im Harn auftretenden Reaktionsprodukte wurden in ihrer Zusammensetzung nicht näher erkannt[3]).

Derivate: Fenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$

```
              CH
           /  |  \
      H2C     |    C<CH3
       |     CH2|    CH3
      H2C     |    CHOH
           \  |  /
              C
              |
             CH3
```

Schmelzp. 45°, Siedep. 201—202°, optisch aktiv im entgegengesetzten Sinne wie das Ausgangsmaterial; entsteht durch Reduktion des Fenchons mit Na und Alkohol[4]). — Für die neben dem festen Alkohol gleichzeitig entstehenden flüssigen ev. stereoisomeren Alkohole wurde gefunden: Siedep.$_{763}$ = 199°, $d_{18\,18}$ = 0,9577, n_D = 1,47615, $[\alpha]_{D_{18}}$ = +1° 57′.

Fenchylformiat $C_{10}H_{17}O \cdot COH$, Siedep.$_{13}$ = 84—85°, d_{15} = 0,988, $[\alpha]_D$ = —73° 14′[5]).

Fenchylacetat $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{10}$ = 87°, d_{15} = 0,972, $[\alpha]_D$ = —63° 21′[5]).

Fenchylbenzoat $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_5$, Siedep.$_{20}$ = 183—188°, d_0 = 1,129, $[\alpha]_D$ = +10°32′[5]).

Fenchylphenylurethan $C_{10}H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 82—82,5°[5]).

Saurer Fenchylphtalsäureester $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_4COOH$, Schmelzp. 145—145,5°[5]).

Fenchylxanthogensäuremethylester $C_{10}H_{17}O \cdot CSSCH_3$[6]); zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Fenchen (vgl. dieses).

Fenchylxanthogenamid $C_{10}H_{17}O \cdot CSSNH_2$, Schmelzp. 129—130°, $[\alpha]_D$ = —78,51°[7]).

Bromfenchon $C_{10}H_{15}BrO$

```
              CH
           /  |  \
      H2C     |    C<CH3
       |     CH2|    CH3
     BrHC     |    CO
           \  |  /
              C
              |
             CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 125—130°, d_{25} = 1,3005, n_D = 1,50605, α_D = + ca. 10° (100 mm-Rohr); durch Erhitzen von Fenchon mit Brom im Einschlußrohr[8]); es dient zur Darstellung der γ-Fencholensäure (vgl. diese).

Beim Erhitzen von Fenchon mit P_2O_5 im Paraffinbade entsteht

m-Cymol $C_{10}H_{14}$, Siedep. 175—176°, d_{20} = 0,862, n_D = 1,49222; eine Reaktion, die lange Zeit die Ursache für eine falsche Auffassung von der Konstitution des Fenchons gewesen ist[9]).

---

1) Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1418 [1895]. — Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. **125**, 113 [1897]; **126**, 755 [1898].

2) Biltz, Physikal. Chemie **27**, 531 [1898].

3) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 456 [1902]; vgl. Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 583 [1901].

4) Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chemie II, **61**, 294 [1900]. — Kondakow u. Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie II, **62**, 3 [1900].

5) Bertram u. Helle, a. a. O.

6) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1900**, 55. — Tschugaeff, Chem.-Ztg. **24**, 542 [1900].

7) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2479 [1902].

8) Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2287 [1900]. — Balbiano, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 382 [1900]. — Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 434 [1907].

9) Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 157 [1893].

Unter den Oxydationsprodukten des Fenchons konnten Isobuttersäure, Dimethyltricarballylsäure, Dimethylmalonsäure und Isocamphoronsäure erhalten werden[1]).

Fenchonoxim $C_{10}H_{16} : NOH$

```
           CH
          /  \
      H2C  |   C< CH3
           |      CH3
          CH2 |
      H2C  |   C : NOH
          \ | /
           C
           |
          CH3
```

Schmelzp. 164—165° (optisch aktiv), Schmelzp. 158° (optisch inaktiv), Siedep. gegen 240°; entsteht sehr langsam bei der Einwirkung von Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf Fenchon[2]).

β-Isofenchonoxim $C_{10}H_{17}ON$

```
           CH
          /  \
      H2C  |   C< CH3
       |   |      CH3
       |  CH2 |
      H2C  |   CO
          \ |  NH
           C
           |
          CH3
```

Schmelzp. 137° (optisch aktiv), Schmelzp. 160—161° (optisch inaktiv); entsteht[3]) durch Kochen von α-Fencholensäureamid mit verdünnter Schwefelsäure.

α-Fencholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$

```
           CH
          /  \
      H2C  |   C< CH3
           |      CH3
          CH2 |
      HC       CN
        \
         \
           C
           |
          CH3
```

Siedep. 211—212°, $d_{15.6} = 0{,}9136$, optisch aktiv; entsteht aus Fenchonoxim durch Behandlung mit Schwefelsäure oder aus dem α-Fencholensäureamid durch Einwirkung von P_2O_5 [4]). Bei der ersten Reaktion entsteht gleichzeitig auch das β-Nitril.

α-Fencholensäureamid $C_9H_{15}CONH_2$, Schmelzp. 113—114° (optisch aktiv), Schmelzp. 98—99° (optisch inaktiv); entsteht durch Verseifung des α-Nitrils oder durch 4stündiges Erhitzen von α-fencholensaurem Ammonium im Rohr auf 205—210° [4]).

α-Fencholensäure $C_9H_{15}COOH$

```
           CH
          /  \
      H2C      C< CH3
                  CH3
          CH2
      HC   |   COOH
        \\
           C
           |
          CH3
```

---

1) Wallach, Annalen d. Chemie **263**, 134 [1891]. — Gardner u. Cockburn, Journ. Chem. Soc. **73**, 708 [1898]. — Semmler, Chem.-Ztg. **29**, 1313 [1905].

2) Wallach, Annalen d. Chemie **259**, 326 [1890]; **263**, 136 [1891]; **315**, 278 Anm. [1901]. — Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 504 [1896].

3) Wallach, Annalen d. Chemie **259**, 329 [1891]; **269**, 332 [1892]; **272**, 104 [1892]; **284**, 333 [1895].

4) Cockburn, Journ. Chem. Soc. **75**, 501 [1899]. — Wallach u. v. Westphalen, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1053. — Wallach, Annalen d. Chemie **315**, 277 [1901].

Siedep. 254—256°, $Siedep._{12}$ = 136—138°, d_{16} = 1,0069, $[\alpha]_D$ = +30,73° (aus d-Fenchon); wird durch Verseifung des α-Nitrils erhalten.[1]) — Oxydation der α-Fencholensäure mittels Ozon führt zu einem im Vakuum zwischen 140 und 230° siedenden Produkt[2]).

β-Fencholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$

```
           C
        ╱    ╲
  H2C          C╱CH3
   |    CH2     ╲CH3
  H2C          CN
     ╲
       C
       |
       CH3
```

Siedep. 217—219°, $d_{15.6}$ = 0,9203, $[\alpha]_D$ = +43,66° (alkohol. Lösung); entsteht neben dem α-Nitril bei der Wasserabspaltung aus dem Fenchonoxim oder aus dem β-Fencholensäureamid mittels P_2O_5 (Wallach, Cockburn).

β-Fencholensäureamid $C_9H_{15}CONH_2$, Schmelzp. 85—87°; durch Verseifung des β-Nitrils oder durch Erhitzen von β-fencholensaurem Ammonium im Rohr.

β-Fencholensäure $C_9H_{15}COOH$

```
           C
        ╱    ╲
  H2C          C╱CH3
        CH2     ╲CH3
  H2C          COOH

       C
       |
       CH3
```

Schmelzp. 72—73°, $Siedep._{12}$ = 140,5—141,5°; durch Verseifung des β-Amids (Cockburn).

Ketosäure $C_7H_{10}O_3$

```
          CO
        ╱
  H2C       |
   |      CH2
  H2C        ╱COOH
     ╲
       C
       |
       CH3
```

$Siedep._{12}$ = 166—170°, d_{16} = 1,1533, n_D = 1,472, rechtsdrehend; entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei der Oxydation der β-Fencholensäure mittels Ozon[2]). — Das **Semicarbazon der Ketosäure** $C_7H_{10}O_2 : NNHCONH_2$ schmilzt bei 198—199°. — Das **Oxim** $C_7H_{10}O_2 : NOH$ hat Schmelzp. 145°. — Die Ketosäure wird durch Oxydation in **α-Methylglutarsäure** $C_6H_{10}O_4$, Schmelzp. 77—78°, $Siedep._{12}$ = 205—208°, übergeführt und damit ist ihre Konstitution erwiesen[2]).

γ-Fencholensäure $C_{10}H_{16}O_2$

```
           CH
         ╱    ╲
  H2C╱          C╱CH3  (?)
   |     ╱C     |╲CH3
  H2C╱          COOH

        CH
        |
        CH3
```

$Siedep._{10}$ = 145—146°, d_{20} = 1,0087, n_D = 1,47838, $[\alpha]_D$ = +52° 30′; aus Bromfenchon und Kalilauge[3]). Sie gibt bei der Oxydation mittels Ozon eine

---

[1]) Cockburn, Journ. Chem. Soc. 75, 501 [1899]. — Wallach u. v. Westphalen, Chem. Centrabl. 1899, II, 1053. — Wallach, Annalen d. Chemie 315, 277 [1901].

[2]) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 40, 437 [1907].

[3]) Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 33, 2287 [1900].

Ketosäure $C_8H_{12}O_3$

```
        CH
   H2C/ |  \C<CH3 (?)
    |   |CO|  \CH3
   H2C/     COOH
```

$Siedep._{10}$ = 185—187°, n_D = 1,47936, d_{22} = 1,121, rechtsdrehend[1]). — Die γ-Säure geht bei vielen mit ihr vorgenommenen Reaktionen oder auch schon bei längerem Aufbewahren für sich in die α-Säure über.

α-Oxydihydrofencholensäurelacton $C_{10}H_{16}O_2$

```
        CH
   H2C/ | \C<CH3
    |  CH2|  \CH3
   H2C  |  CO
      \ | O
        C
        |
        CH3
```

Schmelzp. 77—78°; durch Eintragen von α-Fencholensäure in abgekühlte konz. Schwefelsäure[3]); dasselbe Lacton entsteht auch aus der γ-Säure.

α-Oxydihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzp. 105—107°; durch Aufspaltung des Lactons mit verdünnten Alkalien erhalten[2]).

α-Fencholensäureglykol $C_{10}H_{20}O_2$

```
        CH
   H2C/    \C<CH3
    |  CH2    \CH3
   H2C      CH2OH
      \
       COH
        |
        CH3
```

Schmelzp. 59—60°, $Siedep._{11}$ = 158—161°; durch Reduktion des α-Oxydihydrofencholensäurelactons mittels Na und Alkohol[3]).

Oxyd (Fenchenol) $C_{10}H_{18}O$

```
        CH
   H2C/    \C<CH3
    |  CH2    \CH3
   H2C      CH2
      \    O
        C
        |
        CH3
```

d_{20} = 0,918, n_D = 1,46012; aus α-Fencholensäureglykol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[3]) oder aus Isofencholenalkohol durch Behandlung mit verdünnten Säuren[4]).

β-Oxydihydrofencholensäurelacton $C_{10}H_{16}O_2$

```
        CH
   H2C/    \C<CH3
    |  CH2  \ \CH3
    |         O
   H2C   |  /CO
      \    /
        C
        |
        CH3
```

1) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 436 [1907].

2) Semmler u. Bartelt, a. a. O. — Czerny, a. a. O.; vgl. Blumann u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2698 [1909].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2853 [1906].

4) Wallach, Annalen d. Chemie **284**, 336 [1895].

Schmelzp. 68—69°, Siedep.$_8$ = 116—118°, d_{25} = 1,0343, n_D = 1,46757 (unterkühlt); durch Eintragen von β-Fencholensäure in abgekühlte konz. Schwefelsäure[1]).

β-Oxydihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzp. 110°; aus ihrem Lacton durch Kochen mit verdünnten Alkalien[2]).

β-Fencholensäureglykol $C_{10}H_{20}O_2$

```
            CH
           /|\
      H2C / |  C(OH)<CH3
        |   |        CH3
        |  CH2
      H2C       CH2OH
          \   /
            C
            |
           CH3
```

Siedep.$_{8-9}$ = 142—143°; durch Reduktion des entsprechenden Lactons mit Na und Alkohol[3]).

α-Fencholensäuremethylester $C_{10}H_{15}OO \cdot CH_3$, Siedep.$_{13}$ = 97—98°; aus **Hydrochlorfencholensäuremethylester,** Siedep.$_{14}$ = 124—125°, mittels Natriummethylat[4]).

β-Fencholensäuremethylester $C_{10}H_{15}OOCH_3$, Siedep.$_{10}$ = 97—99°, d_{22} = 0,9608, $n_{D_{20}}$ = 1,46459; aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl[4]).

Fencholenamin $C_{10}H_{17}NH_2$

```
            CH
           /  \
      H2C        C<CH3
        |  CH2 |  CH3
      HC        CH2 · NH2
         \    /
            C
            |
           CH3
```

Siedep. 205°; durch Reduktion des Fencholensäurenitrils mit Na und Alkohol[5]); gleichzeitig entsteht eine **Oxybase** $C_{10}H_{19}ONH_2$, Siedep.$_{21}$ = 148°.

Fencholenalkohol $C_{10}H_{18}O$

```
            CH
           /  \
      H2C        C<CH3
        |  CH2     OH
      HC        CH2 · CH3
         \    /
            C
            |
           CH3
```

Siedep.$_{20}$ = 94—96°, d = 0,922, n_D = 1,47321; durch Behandlung des Fencholenamins mit salpetriger Säure[5]). Der Alkohol spaltet sofort teilweise Wasser ab und geht dabei in einen Kohlenwasserstoff über, das

Fenchelen $C_{10}H_{16}$, Siedep. 175—178°, Siedep.$_{20}$ = 66—70°, d_{20} = 0,842, n_D = 1,47439. — Die angegebenen Konstitutionsformeln der letzteren Verbindungen stammen von Semmler, „Die ätherischen Öle", Bd. III, 561 [1906].

Isofencholenalkohol (α-Fencholenalkohol) $C_{10}H_{18}O$

```
            CH
           /  \
      H2C        C<CH3
        |  CH2 |  CH3   (?)
      HC    |   CH2OH
         \  |  
            C
            |
           CH3
```

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2855 [1906].
2) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3961 [1906].
3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2853 [1906].
4) Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 306 [1898].
5) Wallach, Annalen d. Chemie **263**, 138 [1891]; **269**, 369 [1892]; **300**, 310 [1898].

Siedep. 218°, $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}476$; entsteht aus α-Fencholensäureamid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol[1]); aus ihm wurde obenerwähntes Oxyd **Fenchenol** $C_{10}H_{18}O$ erhalten.

β-Fencholenalkohol $C_{10}H_{18}O$

```
              C
           ╱  │ ╲
      H2C     │   C ╱ CH3
              │     ╲ CH3
            CH2
      H2C     │   ╱CH2OH
           ╲  │ ╱
              C
              │
             CH3
```

$Siedep._{10} = 106$—108°, $d_{22} = 0{,}9272$, $n_{D_{20}} = 1{,}48033$; aus β-Fencholensäuremethylester durch Reduktion mit Na und Alkohol[2]).

Pernitrosofenchonoxim (Fenchonnitrimin) $C_{10}H_{16}O_2N_2$, Schmelzp. 66—67°; wurde durch Nitrosierung des Fenchonoxims dargestellt[3]). Aus ihm wurden weiterhin **Isopernitrosofenchon** $C_{10}H_{16}O_2N$, Schmelzp. 88°, und **Isofenchon** $C_{10}H_{16}O$ erhalten.

Fenchonimin $C_{10}H_{17}N$

```
              CH
           ╱      ╲
      H2C           C ╱ CH3
                    │ ╲ CH3
            CH2     │
      H2C     │     C : NH
           ╲  │ ╱
              C

             CH3
```

$Siedep._{15} = 83°$, $d_{11,5} = 0{,}9322$, $n_D = 1{,}47809$; entsteht aus Fenchonoxim und salpetriger Säure oder aus Fenchonnitrimin durch Behandlung mit wässeriger Ammoniaklösung[4]). — **Pikrat** Schmelzp. 202°. — **Hydrochlorid** Schmelzp. 278°.

α-Dihydrofencholensäurenitril $C_{10}H_{17}N$, $Siedep._{23} = 98$—104°, $d_{16,5} = 0{,}8951$, $n_D = 1{,}44743$, optisch aktiv; bildet sich beim Hindurchleiten eines Luftstromes durch auf 105° erwärmtes Fenchonimin[4]).

α-Dihydrofencholensäureamid $C_{10}H_{19}ON$, Schmelzp. 130,5°; durch Verseifen des Nitrils mit Alkalien[4]).

α-Dihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_2$

```
              CH
           ╱  │
      H2C     │     C ╱ CH3
              │     │ ╲ CH3
            CH2     │
      H2C     │     COOH
              │
              CH
              │
             CH3
```

$Siedep._{13} = 145$—146°, $d_{15} = 0{,}9816$, $\alpha_D = +4°\,30'$ (100 mm-Rohr); durch Verseifen des Amids mit konz. Salzsäure im Rohr bei 200°[4]).

α-Dihydrofencholensäuremethylester $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CH_3$, $Siedep._9 = 90°$, $d_{22} = 0{,}93306$, $n_D = 1{,}44662$; aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl.

α-Dihydrofencholenalkohol $C_{10}H_{20}O$, $Siedep._{10} = 99$—100°, $d_{22} = 0{,}9072$, $n_D = 1{,}45762$; durch Reduktion des α-Dihydrofencholensäureesters erhalten[5]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **284**, 336 [1895]; **300**, 308 [1898].

[2]) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3961 [1906].

[3]) Rimini, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 502 [1896]; vgl. über Isofenchon auch Mahla und Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2818 [1896].

[4]) Mahla u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2818 [1896]. — Mahla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3777 [1901].

[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2580 [1906].

α-Oxydihydrofencholensäurenitril $C_{10}H_{17}ON$, Siedep.$_{23}$ = 154°, d_{15} = 0,9792, n_D = 1,46464, optisch linksdrehend; entsteht neben dem α-Dihydrofencholensäurenitril beim Hindurchleiten von Luft durch Fenchonimin (vgl. dieses) zu ca. 35%.

α-Oxydihydrofencholensäureamid $C_{10}H_{19}O_2N$, Schmelzp. 78°; durch Verseifen ebenerwähnten Nitrils.

α-Oxydihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_3$

```
            CH
          /  |  \
     H2C      |    C<CH3
      |      CH2 |   CH3
     H2C      |   COOH
          \   |
            COH
             |
            CH3
```

Schmelzp. 113—114°; durch Verseifen ihres Nitrils oder Amids. — Die Säure geht unter Wasserabspaltung leicht in ihr **Lacton** vom Schmelzp. 77—78° über (vgl. dieses).

Dihydrofencholensäurelactam $C_{10}H_{17}ON$

```
            CH
          /  |  \
     H2C      |    C<CH3  (?)
      |      CH2 |   CH3
     H2C      |   CO
          \   | /
           \  |/NH
             C
             |
            CH3
```

Schmelzp. 136—137°; durch Lösen von α-Oxydihydrofencholensäureamid in Salzsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne.

β-Dihydrofencholensäureamid $C_{10}H_{19}ON$

```
            CH
          /  |  \
     H2C      |    CH<CH3
      |      CH2       CH3
     H2C      |    CONH2
          \   |
             C
             |
            CH3
```

Schmelzp. 94°, Siedep.$_{11}$ = 160°, optisch aktiv; wurde durch Kochen von Fenchon in benzolischer Lösung mit Natriumamid dargestellt[1]).

β-Dihydrofencholensäure $C_{10}H_{18}O_2$

```
            CH
          /  |  \
     H2C      |    CH<CH3
      |      CH2       CH3
     H2C          COOH
          \   | /
             C
             |
            CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 140—141°, d_{15} = 0,9742, Schmelzp. bei Handwärme; durch Verseifen des Amids mit Alkalien leicht zu erhalten[1]). — Der **Methylester** $C_{10}H_{17}O_2 \cdot CH_3$ hat Siedep.$_{12}$ = 91°, d_{22} = 0,9295, n_D = 1,44260, optisch aktiv. — Der **Äthylester** $C_{10}H_{17}O_2 \cdot C_2H_5$ hat Siedep.$_{10}$ = 97°, d_{20} = 0,9129, n_D = 1,43958, optisch aktiv.

β-Dihydrofencholenalkohol $C_{10}H_{20}O$, Siedep.$_{11}$ = 100°, d_{22} = 0,8869, n_D = 1,45662, optisch aktiv; durch Reduktion der Dihydrofencholensäureester mit Na und Alkohol[1]). — Das **Acetat des Alkohols** $C_{10}H_{19}O \cdot COCH_3$ hat Siedep.$_{14}$ = 112—113°, d_{22} = 0,9123,

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2578 [1906].

$n_D = 1{,}44159$. — Die **Phtalestersäure** $C_{10}H_{19}O \cdot COC_6H_4COOH$ schmilzt bei 86°; ihr **Silbersalz** schmilzt bei 113°.

β-Dihydrofencholenaldehyd $C_{10}H_{18}O$, Siedep.$_{10}$ = 80—85°, $d_{20} = 0{,}885$, $n_D = 1{,}445$; durch Oxydation des Alkohols mittels Chromsäure[1]). — Das **Semicarbazon des Aldehyds** $C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$ schmilzt bei 144—145°.

Fenchylamin $C_{10}H_{17}NH_2$

```
              CH
             /  \
    H2C      |    CH<CH3
     |      CH2 |     CH3
    H2C      |    CH · NH2
       \     |  /
              C
              |
             CH3
```

Siedep. 195°, $d_{22} = 0{,}9095$, optisch aktiv; aus Fenchon durch Erhitzen mit Ammoniumformiat[2]) oder durch Reduktion des Fenchonoxims dargestellt[3]), wobei Wechsel der optischen Aktivität eintritt[4]). — **Fenchylcarbamid** $C_{10}H_{17}NHCONH_2$, Schmelzp. 170—171°. — **Fenchylphenylsulfoharnstoff** $C_{10}H_{17}NHCSNHC_6H_5$, Schmelzp. 153—154°. — **Difenchylsulfoharnstoff** $CS(NH \cdot C_{10}H_{17})_2$, Schmelzp. 210°. — **Benzoylfenchylamin** $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_6H_5$, Schmelzp. 130—135°. — **Benzylfenchylamin** $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_2C_6H_5$, Siedep.$_{16}$ = 190—191°. — **Methylfenchylamin** $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_3$, Siedep. 201—202°, $d_{20,5} = 0{,}8950$, $n_D = 1{,}46988$, dessen **Nitrosoverbindung** $C_{10}H_{17}N \cdot NO \cdot CH_3$, Schmelzp. 52—53°. — Weitere Derivate der verschieden drehenden optisch aktiven Fenchylamine siehe in den Originalarbeiten[5]).

Fenchonsemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 182—183° (optisch aktiv), Schmelzp. 172—173° (d, l-Mod.); durch längeres Stehen von Fenchon mit Semicarbazid[6]) in alkoholischer Lösung.

Nitrofenchone $C_{10}H_{15}O \cdot NO_2$, Schmelzp. 86—87° (sekundär), Schmelzp. 96,5—97,5° (tertiär), werden durch Erhitzen von Fenchon mit verdünnter Salpetersäure (d = 1,1) im Rohr auf 120—130° erhalten[7]).

Wird Fenchon längere Zeit über Na gekocht, so entsteht eine **Verbindung** vom Schmelzpunkt 122°, in der ev. **Fenchopinakon** vorliegt[8]).

α-Fenchocarbonsäure $C_{10}H_{16}(OH) \cdot COOH$

```
              CH
             /  \
    H2C      |    C<CH3
     |      CH2 |    CH3
    H2C      |    C(OH) · COOH
       \     |  /
              C
              |
             CH3
```

Schmelzp. 141—142° (optisch aktiv), Schmelzp. 91—92° (d, l-Mod.), Siedep.$_{11}$ = 175°; entsteht neben ihrer isomeren Form, der β-Fenchocarbonsäure, beim Einleiten von CO_2 in eine ätherische Lösung von Fenchon, in die Natriumdraht hineingepreßt ist[9]). — Sie geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in die **Anhydrofenchocarbonsäure** $C_{11}H_{16}O_2$, Schmelzp. 175°, Siedep. 275—277°, über, die eine gesättigte und somit tricyclische Säure zu sein scheint.

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2578 [1906].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **264**, 140 [1891]; **269**, 358 [1892].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 105 [1892].
[4]) Wallach u. Binz, Annalen d. Chemie **276**, 317 [1893]; Physikal. Chemie **12**, 723 [1893].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **269**, 358 [1892]; **272**, 105 [1892]. — Wallach u. Binz, a. a. O.
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **353**, 211 [1907]; vgl. Rimini, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 600 [1900].
[7]) Konowalow, Chem. Centralbl. **1904**, I, 282.
[8]) Wallach, Annalen d. Chemie **284**, 327 [1895]; **300**, 296 Anm. [1898]; **315**, 273 [1901].
[9]) Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 297 [1898].

β-Fenchocarbonsäure $C_{10}H_{16}(OH) \cdot COOH$, Schmelzp. 76—77°; bildet sich bei der Darstellung der α-Säure, wie soeben erwähnt, als Nebenprodukt[1]); wahrscheinlich liegt in ihr die cis-Modification vor, da sie leichter als die α-Säure Wasser abspaltet unter Bildung der Anhydrofenchocarbonsäure. Aus beiden Fenchocarbonsäuren kann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat sowohl in saurer wie alkalischer Lösung Fenchon regeneriert werden.

Carbofenchonon $C_{11}H_{16}O_2$

```
              CH
             / \
           /     \
   H2C/            \C/CH3
         CH2        | \CH3
   HC\--------CO-CO
      \      |
        \    |
           CH
           CH3
```

Schmelzp. 96°, Siedep. 273—274°, gelbe Krystalle; wird bei der trocknen Destillation des fenchocarbonsauren Bleis erhalten[1]). — Das **Oxim des Carbofenchonons** $C_{11}H_{16}O : NOH$ schmilzt bei 108°. — Das **Dioxim** $C_{11}H_{16} : (NOH)_2$ hat den Schmelzp. 198—199°[2]).

Carbofenchonol $C_{11}H_{18}O_2$, Schmelzp. 89°; entsteht durch Reduktion des Carbofenchonons mittels Zinkstaub und Eisessig.

Über die Darstellung des **Homofenchylalkohols** $C_{11}H_{19}OH$, Schmelzp. 61°, Siedep. 215—216°, sowie über **Homofenchen** $C_{11}H_{18}$, Siedep. 170—172°, siehe die Originalarbeit[3]).

Tanaceton (Thujon) = 1-Methyl-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexanon-2.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H, 10,52% O.

$$C_{10}H_{16}O.$$

```
   H3C   CH3
      \ /
      CH
      |
      C
  H2C/ \CH2
    | / |
  HC\  /CO
      CH
      |
      CH3
```

Vorkommen: Im Thujaöl[4]) (*Thuja occidentalis*), Rainfarnöl[5]) (*Tanacetum vulgare*) im Salbeiöl[6]) (*Salvia officinalis* L.), Damatiner Salbeiöl[7]), im ätherischen Öl von *Artemisia Barrelieri* Bess.[8]) und im Wermutöl[9]) (*Artemisia Absinthium* L.). Das natürlich vorkommende Tanaceton existiert in 3 Modifikationen, die sich durch ihre optische Aktivität unterscheiden; das im Thujaöl vorkommende Tanaceton ist linksdrehend, dasjenige aus dem Rainfarnöl ist rechtsdrehend.

Darstellung: Durch Erhitzen von Sabinol mit Zinkstaub in der Bombe[10]).

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **300**, 297 [1898].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **315**, 276 [1901].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **353**, 219 [1907].
[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 99 [1892]; **336**, 247 [1904].
[5]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3343 [1892]; **27**, 895 [1894].
[6]) Muir, Journ. Chem. Soc. **37**, 678 [1880]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3343 [1892].
[7]) Harwey, The Chemist and Druggist **73**, 393 [1908].
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 51.
[9]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3343 [1892]. — Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 268 [1904].
[10]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1459 [1900].

Eigenschaften: Siedep. 202°, Siedep.$_{13}$ = 84,5°, d_{20} = 0,9126, n_D = 1,450, $[\alpha]_D$ = +76,16° (aus Rainfarnöl), $[\alpha]_D$ = —10° (aus Thujaöl)[1]; über das kryoskopische Verhalten siehe die Originalarbeit[2].

Verhalten des Tanacetons im Organismus: Das Keton wird im Tierkörper hydroxyliert und dann mit Glykuronsäure gepaart ausgeschieden[3]. Die entstehende **Thujon-(Tanaceton-)hydratglykuronsäure** hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_8$, so daß nicht eine Oxydation, sondern eine Hydratation des Tanacetons vor sich gegangen ist. Die Spaltungsprodukte der qu. Säure sind Glykuronsäure und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der sich aus dem intermediär entstehenden Alkohol $C_{10}H_{18}O_2$ (Thujonhydrat) gebildet hat.

Derivate: Tanacetylalkohol (vgl. diesen) entsteht bei der Reduktion des Tanacetons mittels Na und Alkohol.

Tanacetontribromid $C_{10}H_{13}Br_3O$, Schmelzp. 122°; entsteht beim Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von Tanaceton in Ligroin[4]. Die Verbindung gehört, wie die Behandlung mit Natriummethylat ergibt nicht mehr dem Tanacetontypus an. Beim Erhitzen von Tanaceton mit Jod usw. entstehen Cymol und Derivate desselben[5].

α-Tanacetonketocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C/ \CH2
 |     |
HC\   COOH
   CO
   |
   CH3
```

Schmelzp. 75—76°, optisch rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ = ca. +192°), löslich in 40 Teilen siedenden Wassers; entsteht[6] bei der Oxydation des Tanacetons mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung, entsprechend 2 Atomen O. — **Ketoximsäure** $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$, Schmelzp. 168,5°. — **Semicarbazonsäure** $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 182—183°.

Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
    C
    |
    CH
H2C/ \CH2 ——— O
H2C\   CO
    CO
    |
    CH3
```

Schmelzp. 62—63°; entsteht aus der Säure durch Behandlung mit mäßig konz. Schwefelsäure[7].

β-Tanacetonketocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C/ \CH
       |
H2C\  COOH
   CO
   |
   CH3
```

[1] Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 249 [1904].
[2] Biltz, Physikal. Chemie **27**, 532 [1898].
[3] Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 583 [1901].
[4] Wallach, Annalen d. Chemie **275**, 179 [1893]; **286**, 109 [1895].
[5] Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 451 [1878].
[6] Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 113 [1892]; **275**, 164 [1893]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3347 [1892]. — Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 431 [1897].
[7] Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 543 [1896].

Schmelzp. 78—79°, löslich in 70 Teilen siedenden Wassers; bildet sich aus der α-Säure beim Kochen derselben mit Wasser oder verdünnten Säuren[1]). — **Ketoximsäure** $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$ schmilzt bei 104—106°. — **Semicarbazonsäure** $C_{10}H_{16}O_2 : NNHCONH_2$ schmilzt bei 190°[2]).

Tanacetketon (Thujaketon) $C_9H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C/ \CH2
H2C\
   CO
   |
   CH3
```

Siedep. 184—186°, $d_{20} = 0,854$, $n_D = 1,44104$; entsteht durch längeres Erhitzen der β- sowie der α-Tanacetonketocarbonsäure. Bei der Reduktion des Tanacetketons erhält man einen **Alkohol** $C_9H_{18}O$, Siedep. 185—187°, $d_{21} = 0,848$, $n_D = 1,4458$, der sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein **Oxyd** $C_9H_{16}O$ überführen läßt.

Dioxyd $C_9H_{16}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
H2C/ | \CH2
     O
H2C    /O
   \ /
    C
    |
    CH3
```

$Siedep._{19} = 72—75°$, $d_{20} = 0,9775$, $n_D = 1,4450$; wurde erhalten durch Destillation im Vakuum eines durch Oxydation des Tanacetons mit Kaliumpermanganat dargestellten Glykols $C_9H_{16}O(OH)_2$[3]).

Dimethylacetonylaceton $C_8H_{14}O_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CO
H2C/
H2C\
   CO
   |
   CH3
```

$Siedep._{23} = 102—106°$, $d_{20} = 0,9402$, $n_D = 1,4321$; durch Oxydation der β-Tanacetonketocarbonsäure mit Kaliumpermanganat[3]). — Das **Dioxim** $C_8H_{14} \cdot (NOH)_2$ schmilzt bei 132°, das **Tetrabenzylsulfon** $C_8H_{14}(C_7H_7SO_2)_2$ bei 202—203°[4]). — Das Reaktionsprodukt mit Semicarbazid ist eine **Pyrrolverbindung**

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   C
HC//  \
        >N · NHCONH2,
HC\\  /
   C
   |
   CH3
```

Schmelzp. 201—202°.

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 114 [1892]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3347 [1892].

[2]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 426 [1897].

[3]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 440 [1901].

[4]) Bartelt, Diss. Greifswald 1901.

ω-Dimethyllävulinsäure $C_7H_{12}O_3$

```
H3C  CH3
   \/
   CH
   |
   CO
H2C/
H2C|
   \
   COOH
```

Schmelzp. 32°, Siedep.$_{20}$ = 145—146°; durch Oxydation des Dimethylacetonylacetons mittels unterbromiger Säure erhalten[1]).

α-Tanacetondicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$

```
H3C  CH3
   \/
   CH
   |
   C
H2C  \CH2
 HC/  COOH
   \
   COOH
```

Schmelzp. 141,5°; durch Oxydation der α-Tanacetonketocarbonsäure erhalten[2]) (vgl. Sabinol).

β-Tanacetondicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$

```
H3C  CH3
   \/
   CH
   |
   C
H2C/ \\CH
H2C|  COOH
   \
   COOH
```

Schmelzp. 116—118°; entsteht bei der Oxydation der α-Tanacetonketocarbonsäure neben der erwähnten α-Säure[3]).

Tanacetophoron $C_8H_{12}O$

```
H3C  CH3
   \/
   CH
   |
   C
H2C/ \\CH
H2C —CO
```

Siedep.$_{13}$ = 89—90°, d_{20} = 0,9378, n_D = 1,4817; bei der Destillation von α- oder β-tanacetondicarbonsaurem Calcium[4]).

Homo-α-tanacetondicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$

```
H3C  CH3
   \/
   CH
   |
   C
H2C  \COOH
 HC\ /COOH
   CH
   |
   CH3
```

[1]) Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 440 [1907].
[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3348 [1892].
[3]) Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 432, 435 [1897]. — Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 424 [1897].
[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3350 [1892].

Schmelzp. 148°; durch Oxydation des Benzylidentanacetons mit Kaliumpermanganat[1]) (vgl. Umbellulon). — Das **Anhydrid der Säure** $C_{10}H_{14}O_3$ hat $Siedep._{15} = 157—158°$. $d_{20} = 1,0968$, $n_D = 1,4688$; entsteht aus der Säure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Bisulfitverbindung des Tanacetons

```
        H3C   CH3
           \ /
           CH
            |
            C
       H2C / \ CH2
      HC \ / C < OH
           CH    SO3Na
            |
           CH3
```

beim Schütteln von Tanaceton mit Bisulfitlösung besonders nach Zusatz von etwas Alkohol[2]).

Tanacetonoxim $C_{10}H_{16} : NOH$ entsteht aus Rainfarnöl[3]) in Krystallen vom Schmelzp. 51,5°, $Siedep._{20} = 135—136°$, aus Thujaöl[4]) als Öl. Die beiden Formen sind stereoisomer.

Tanacetonoximpernitrosoverbindung $C_{10}H_{16}(NO)_2$ entsteht aus dem Tanacetonoxim mittels salpetriger Säure.

Tanacetylamin $C_{10}H_{17}NH_2$

```
        H3C   CH3
           \ /
           CH
            |
            C
       H2C / \ CH2
      HC \   / CH · NH2
           CH
            |
           CH3
```

Siedep. 195°, $Siedep._{14} = 80,5°$, $d_{20} = 0,8743$, $n_D = 1,462$ (aus festem Oxim), Siedep. 198—199° (aus flüssigem Oxim); entsteht durch Erhitzen von Tanaceton mit Ammoniumformiat oder durch Reduktion der Tanacetonoxime[5]). — **Chlorhydrat der Base** hat Schmelzp. 260—261°. — **Carbonat** hat Schmelzp. 106—107°. — **Nitrat** hat Schmelzp. 167 bis 168°. — **Phenylharnstoff** hat Schmelzp. 120°.

Tanacetonisoxim $C_{10}H_{17}ON$

```
        H3C   CH3
           \ /
           CH
            |
            C
     H2C /     \ CH2  (?)
                  |
     HC           CO
               / NH
           CH
            |
           CH3
```

Schmelzp. 90°, monokline Prismen; durch Einwirkung von PCl_5 auf festes Tanacetonoxim[6]). Aus ihm entsteht durch Reduktion[7]) eine **Base** $C_{10}H_{18}NH$, Siedep. 193°, $d_{20} = 0,875$, $n_D = 1,467256$.

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4367 [1903].

[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3343 [1892].

[3]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3344 [1892]. — Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 159 [1893]; **336**, 267 [1904].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 109 [1893]; **336**, 247 [1904]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 897 [1894].

[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **272**, 99, 109 [1892]; **286**, 96 [1895]; vgl. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3345 [1892].

[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **277**, 159 (1893]; **286**, 94 [1895]; **336**, 270 [1904].

[7]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 97 [1895].

Tanacetonsemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$ zeigt, aus Thujaöl dargestellt, Schmelzp. 186—188°, $[\alpha]_D = +59{,}5°$ (krystallinisch), Schmelzp. 110°, $[\alpha]_D =$ ca. $+59{,}5°$ (amorph), aus Rainfarnöl dargestellt, Schmelzp. 174—175° (hexagonal), Schmelzp. 170—172°, $[\alpha]_D =$ ca. $+220°$ (rhombisch)[1].

Benzylidentanaceton $C_{17}H_{20}O$

$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & C & \\ H_2C & & C : CHC_6H_5 \\ HC & & CO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

$Siedep._9 = 178°$, $d_{20} = 1{,}0298$, $n_D = 1{,}5728$; aus Tanaceton und Benzaldehyd unter Einwirkung von Natriumalkoholat[2].

Dihydrobenzylidentanacetylalkohol $C_{17}H_{24}O$, $Siedep._{15} = 181—182°$, $d_{20} = 0{,}995$, $n_{D_{20}} = 1{,}5221$; durch Reduktion vorstehender Benzylidenverbindung erhalten[2].

Benzylidentanacetonhydroxylamin $C_{17}H_{23}ON$, Schmelzp. 138—140°; entsteht durch Anlagerung von Hydroxylamin an die doppelte Bindung des Benzylidentanacetons[2]. — Durch Reduktion erhält man aus ihm das **Dihydrobenzylidentanacetylamin** $C_8H_{14}\begin{cases} C(NH_2) \cdot CH_2C_6H_5 \\ CHOH \end{cases}$, $Siedep._{25} = 185—190°$, $d_{20} = 0{,}975$.

Anisylidentanaceton $C_{10}H_{14}O : CHC_6H_4OCH_3$, Schmelzp. 85°, $Siedep._{14} = 223—224°$; aus Tanaceton und Anisaldehyd[3].

Piperonylidentanaceton $C_{10}H_{14}O : CHC_6H_3\begin{matrix} O \\ \langle\ \rangle \\ O \end{matrix}CH_2$, Schmelzp. 114°, linksdrehend; aus Tanaceton und Piperonal[3].

Oxymethylentanaceton $C_{11}H_{16}O_2$

$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & C & \\ H_2C & & C : CHOH \\ HC & & CO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Schmelzp. 40°, $Siedep._{16} = 115—118°$; aus Tanaceton, Natrium und Amylformiat dargestellt[4]. — Sein **Semicarbazon** $C_8H_{14}\begin{cases} C : CHOH \\ C : NNHCONH_2 \end{cases}$ schmilzt bei 179—181°. Durch wenig Schwefelsäure[5] wird es in das

cyclische Semicarbazon $C_8H_{14}\begin{cases} C : CH \\ C : N \end{cases}\!\!>NCONH_2$, Schmelzp. 133—134°, übergeführt, aus dem beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die

Pyrazolbase $C_8H_{14}\begin{cases} C : CH \\ C : N \end{cases}\!\!>NH$ entsteht, deren **Platinsalz** $(C_{11}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ bei 188 bis 190° schmilzt.

Über alkylierte Tanacetone siehe die Originalarbeit von Haller[6].

---

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 253 [1904]; vgl. v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1923 [1894].
[2]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4367 [1903].
[3]) Haller, Compt. rend. **140**, 1626 [1905].
[4]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 33 [1895].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 125 [1903].
[6]) Haller, Compt. rend. **140**, 1626 [1905].

Isothujon $C_{10}H_{16}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C / \CH2
  C/   CO
   C\ /
   C
   |
   CH3
```

Siedep. 231—232°, $d_{20} = 0{,}927$, $n_D = 1{,}48217$; durch längeres Kochen von Tanaceton mit verdünnter Schwefelsäure[1]) oder durch Behandlung von Tanaceton mit konz. Schwefelsäure[2]).

Thujamenthol $C_{10}H_{20}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C / \CH2
 HC/   CHOH
   \ /
   CH
   |
   CH3
```

Siedep. 211—213°, $d_{22} = 0{,}895$, $n_D = 1{,}46345$; aus Isothujon durch Reduktion mittels Na und Alkohol[3]).

Thujamenthen $C_{10}H_{18}$, Siedep.$_{750}$ = 157—159°, $d_{20/4} = 0{,}8046$, $n_{D_{20}} = 1{,}44591$, optisch inaktiv; entsteht[4]) durch Destillation des **Thujamenthol-Methylxanthogensäureesters** $C_{10}H_{19}O \cdot CSSCH_3$.

Thujamenthon $C_{10}H_{18}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C   \CH2
 HC\   CO
    \ /
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 208—211°, $d_{20} = 0{,}897$, $n_D = 1{,}4541$, inaktiv; aus Thujamenthol mittels Chromsäure[4]). — Das **Oxim des Thujamenthons** $C_{10}H_{18} : NOH$ existiert in einer festen Form vom Schmelzp. 95° und in flüssigen Modifikationen; **Benzoylverbindung** $C_{10}H_{18} : NOCOC_6H_5$ schmilzt bei 135—136°. — **Semicarbazon des Thujamenthons** $C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$ hat Schmelzp. 179°.

Thujamenthonisoxim $C_{10}H_{19}ON$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
     \
H3C /  \CH2
               (?),
 HC\    CO
    \  /NH
    CH
    |
    CH3
```

[1]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 101 [1895]; **323**, 334 [1902]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1958 [1895]; vgl. Haller, Compt. rend. **140**, 1628 [1905].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1922 Anm. [1894].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 104 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1958 [1895].

[4]) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1485 [1904].

Schmelzp. 116—117°, Siedep.$_{11}$ = 160—170°; durch Invertierung des festen Oxims mittels PCl_5 oder konz. Schwefelsäure[1]).

Thujamenthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C   \CH2
HC  \ /CH · NH2
    CH
    |
    CH3
```

Siedep. 198—200°, d = 0,8005, n_D = 1,4531; aus Thujamenthonoxim durch Reduktion mittels Na und Alkohol[2]). — **Acetylverbindung**, Schmelzp. 128—129°. — **Benzoylverbindung**, Schmelzp. 106—107°. — **Harnstoff der Base** $C_{10}H_{19}NH \cdot CONH_2$, Schmelzp. 205—206°. — **Phenylsulfoharnstoff** $C_{10}H_{19}NH \cdot CSNHC_6H_5$, Schmelzp. 112°. — **Phenylharnstoff** $C_{10}H_{19}NH \cdot CONHC_6H_5$ ist fest.

Thujamenthonsemicarbazon $C_{10}H_{18} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 176°; aus Thujamenthon und Semicarbazid[3]).

Thujamenthoketosäure $C_{10}H_{18}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C|  \CH2
HC|    COOH
   \
   CO
   |
   CH3
```

Siedep.$_{11}$ = 150—170°; aus Thujamenthon mittels berechneter Mengen von Chromsäure[4]). — Das **Semicarbazon der Säure** $C_{10}H_{18}O_2 : NNHCONH_2$ hat den Schmelzp. 174—175°.

Dicarbonsäure $C_9H_{16}O_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C   \CH2
HC\    COOH
   COOH
```

Schmelzp. 137—138°, Siedep.$_{14}$ = 160—180°; aus der Thujamenthoketosäure mittels unterbromiger Säure[4]).

Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
   /
H3C| /    CH2
C/—O—|CO
  \
   CO
   |
   CH3
```

1) Wallach, Annalen d. Chemie **324**, 355 [1902].

2) Wallach, Annalen d. Chemie **323**, 354 [1902].

3) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 105 [1895]; Chem. Centralbl. **1896**, I, 855.

4) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 427 [1897]; Annalen d. Chemie **323**, 357 [1902].

Schmelzp. 42°, Siedep.$_{10}$ = 130—132°; entsteht neben der Thujamenthoketosäure bei der Oxydation des Thujamenthons mittels Chromsäure[1]). — **Oxim des Ketolactons** $C_{10}H_{16}O_2 : NOH$, Schmelzp. 158—159°. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{16}O_2 : NNHCONH_2$, Schmelzp. 179—180°. — **Phenylhydrazon** $C_{10}H_{16}O_2 : NNHC_6H_5$, Schmelzp. 144—146°. Bei der Oxydation des Ketolactons entsteht **Isopropyllävulinsäure** vom Schmelzp. 74°.

Benzylidenthujamenthon $C_8H_{16} : \langle{}^{C:CHC_6H_5}_{CO}$, Siedep.$_{11}$ = 180—182°; aus Thujamenthon und Benzaldehyd[2]).

Oxymethylenthujamenthon $C_8H_{16}\langle{}^{C:CHOH}_{CO}$, Siedep.$_{11}$ = 109—115°; aus Thujamenthon, Na und Amylformiat[3]).

Oxymethylenthujamenthonsemicarbazon $C_8H_{16}\langle{}^{C:CHOH}_{C:NNHCONH_2}$ geht bei Berührung mit Säuren in das

cyclische Semicarbazon $C_8H_{16}\langle{}^{C:CH}_{C:N}\rangle NCONH_2$, Schmelzp. 121—122° und 159—161°, über, aus dem sich die

Pyrazolbase $C_8H_{16}\langle{}^{C:CH}_{C:N}\rangle NH$ als Öl erhalten läßt[3]).

Säure $C_9H_{14}O_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH

H3C      CH2

 C—O—CO
  \
  COOH
```

Schmelzp. 52,5—53°, Siedep.$_{12}$ = 205—206°; entsteht neben dem erwähnten Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzp. 42° bei der Oxydation des Isothujons mittels Kaliumpermanganat, ferner mit Salpetersäure oder unterbromiger Säure[4]). — Die Säure $C_9H_{14}O_4$ wird weiter abgebaut mittels Chromsäure zur β-Isopropyllävulinsäure und Isopropylbernsteinsäure.

Isothujonoxim $C_{10}H_{16} : NOH$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
   |
   CH
H3C   \CH2

 C\\  /C:NOH
    C
    |
   CH3
```

Schmelzp. 120°; aus Isothujon und Hydroxylamin[5]) oder durch Kochen des Tanacetonoxims mit Schwefelsäure[6]). — Die **Benzoylverbindung** $C_{10}H_{16} : NOCOC_6H_5$ hat Schmelzp. 139—140°.

---

[1]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 427 [1897]; Annalen d. Chemie **323**, 357 [1902].
[2]) Wallach, Annalen d. Chemie **323**, 356 [1902].
[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 127 [1903].
[4]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 275 [1900]. — Wallach, Annalen d. Chemie **323**, 335 [1902].
[5]) Wallach, Annalen d. Chemie **336**, 274 [1904].
[6]) Wallach, Annalen d. Chemie **286**, 95 [1895].

Isothujonamin $C_{10}H_{17}NH_2$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H_3C \diagup \diagdown CH_2 \\ C \quad | \quad CH \cdot NH_2 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Siedep. 200—201°, $d_{20} = 0{,}865$, $n_D = 1{,}468$; durch Reduktion des Isothujonoxims[1]. — **Harnstoff der Base** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONH_2$, Schmelzp. 158—159°. — **Phenylharnstoff** $C_{10}H_{17}NH \cdot CONHC_6H_5$, Schmelzp. 178°. — **Phenylsulfoharnstoff** $C_{10}H_{17}NH \cdot CSNHC_6H_5$, Schmelzp. 152—153°.

Isothujonsemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 208—209° (α-Mod.), Schmelzp. 184—185° (β-Mod.); aus Isothujon und Semicarbazid[2]).

Benzylidenisothujon $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C : CHC_6H_5 \\ CO \end{array}\right.$, Schmelzp. 83°, $Siedep._{12} = 210—212°$; aus Isothujon und Benzaldehyd[3]).

Oxymethylenisothujon $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C : CHOH \\ CO \end{array}\right.$, $Siedep._{18} = 128—132°$; aus Isothujon, Na und Amylformiat[4]).

Oxymethylenisothujonsemicarbazon $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C : CHOH \\ C : NNHCONH_2 \end{array}\right.$, Schmelzp. 204—205°; geht beim Behandeln mit wenig Säure in das

cyclische Semicarbazon $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C : CH \\ C : N \end{array}\right\rangle NCONH_2$, Schmelzp. 193—194°, über, das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die

Pyrazolbase $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C : CH \\ C : N \end{array}\right\rangle NH$, Schmelzp. 89—90°, liefert.

Umbellulon (Oreodaphnol).

Mol.-Gewicht 150.

Zusammensetzung: 80,00% C, 9,33% H, 10,66% O.

$$C_{10}H_{14}O.$$

$$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ C \\ H_2C \diagup \diagdown CO \\ HC \quad | \quad CH \\ \diagdown \diagup \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Vorkommen: Im Umbellulariaöl[5]) (*Umbellularia californica* Nuttal.). Das Keton besitzt einen zuerst nicht unangenehmen Geruch, reizt aber bald heftig zu Tränen.

Eigenschaften: Siedep. 219—220°, $Siedep._{10} = 92—94°$, $d_{20} = 0{,}958$, $n_D = 1{,}4895$, $[\alpha]_D = -37°$.

---

[1]) Wallach, a. a. O.

[2]) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1958 [1895].

[3]) Wallach, Annalen d. Chemie **323**, 349 [1902].

[4]) Wallach, Annalen d. Chemie **329**, 126 [1903].

[5]) Heany, Amer. Journ. Pharm. **47**, 105 [1875]; Pharmac. Journ. III, **5**, 791 [1875]. — Power u. Lees, Proc. Chem. Soc. **20**, 88. — Lees, Journ. Chem. Soc. **85**, 629 [1904] usw.

Derivate: **β-Dihydroumbellulol** $C_{10}H_{18}O$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \CHOH
HC\  /CH2
   CH
    |
   CH3
```

Siedep.$_{10}$ = 88—92°, d_{20} = 0,927, n_D = 1,4696, α_D = —27° 45′ (100 mm-Rohr); entsteht bei der Reduktion des Umbellulons mittels Na und Äthylalkohol[1]).

β-Dihydroumbellulon $C_{10}H_{16}O$, Siedep.$_{10}$ = 84—86°, d_{20} = 0,925, n_D = 1,4616, α_D = —30° (100 mm-Rohr)[3]); durch Oxydation des β-Dihydroumbellulols mittels Chromsäure erhalten. — **Semicarbazon** $C_{10}H_{16}$: NNHCONH$_2$, Schmelzp. 150°.

β-Dihydroumbellulonoxymethylenverbindung $C_{10}H_{14}O$: CHOH, Siedep.$_{10}$ = 105 bis 107°, d_{18} = 1,001, n_D = 1,49097; aus dem Keton mit Na und Amylformiat (Semmler).

β-Dihydroumbellulonbenzylidenverbindung $C_{10}H_{14}O$: CHC$_6$H$_5$, Schmelzp. 81—82°, Siedep.$_{10}$ = 186—188°, d_{20} = 1,030, n_D = 1,574; aus dem Keton und Benzaldehyd (Semmler).

d-Homotanacetondicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. 147° (vgl. Tanaceton); entsteht bei der Oxydation der Benzylidenverbindung in quantitativer Ausbeute (Semmler).

Umbellulondibromid $C_{10}H_{14}Br_2O$, Öl, das sich auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Umbellulon bildet. Es zersetzt sich leicht bei der Destillation unter Bildung von

Umbellulonmonobromid $C_{10}H_{13}BrO$, Siedep.$_{20}$ = 140—145°, und

Dibromdihydroumbellulon $C_{10}H_{14}Br_2O$, Schmelzp. 119—119,5°, $[\alpha]_D$ = +6,4° (Chloroformlösung) (Tutin und Semmler, a. a. O.).

Umbellulonsäure $C_9H_{14}O_3$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \COOH
HC\
    CO
    |
   CH3
```

Schmelzp. 102°; aus dem Umbellulon durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung. Bei ihrer Reduktion entsteht unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen eine **Hydroxysäure** $C_9H_{18}O_3$; bei der Destillation geht die Umbellulonsäure in ein **ungesättigtes Lacton** $C_9H_{12}O_2$, Siedep. 217—220°, d_{20} = 1,0197, über (Tutin, Semmler, a. a. O.).

Umbellularsäure $C_8H_{12}O_4$

```
H3C   CH3
   \ /
   CH
    |
    C
H2C/ \COOH
HC\
   COOH
```

Schmelzp. 120—121°, $[\alpha]_D$ = —89,7°; bildet sich bei der Oxydation des Lactons $C_9H_{12}O_2$ mit Kaliumpermanganat. — Das **Umbellularsäureanhydrid** $C_8H_{10}O_3$ hat den Schmelzp. 167—169° (Tutin).

Hydroxylaminoumbellulonoxim $C_{10}H_{15}NHOH$(:NOH); entsteht aus Umbellulon und Hydroxylamin (Tutin).

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 5017 [1907]; **41**, 3992 [1908]; vgl. Tutin, Journ. Chem. Soc. **89**, 1104 [1906]; **91**, 271 [1907]; **93**, 252 [1908].

Umbellulonmonosemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 240—243°; aus Umbellulon und Semicarbazid, wobei gleichzeitig entsteht das

Semicarbazon-Semicarbazid des Umbellulons $C_{10}H_{16}(: NNHCONH_2) \cdot NH_2NHCONH_2$, Schmelzp. unregelmäßig über 200°; die Trennung der beiden Semicarbazone wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser bewirkt, in dem das normale Semicarbazon fast unlöslich ist[1]).

Wird Umbellulon im Einschmelzrohr 18 Stunden hindurch auf 280° erhitzt, so geht es quantitativ in Thymol über.

Caron = 3, 7, 7-Trimethylbicyclo-[0, 1, 4]-heptanon-2.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 78,95% C, 10,53% H, 10,52% O.

$C_{10}H_{16}O$.

```
H3C   CH3
   \ /
    C\
    | \
   HC  \
H2C/ \ CH
H2C   /CO
    CH
    |
   CH3
```

Darstellung: Aus Dihydrocarvonmonohydrobromid durch Behandlung mit alkoholischem Kali unter Eiskühlung[2]).

Eigenschaften: Siedep. ca. 210° (unter Umlagerung), Siedep.$_{15}$ = 99—101°, $d_{20/4}$ = 0,9567, $d_{21/21}$ = 0,9575, n_D = 1,47876 bzw. 1,47664, optisch aktiv je nach dem Ausgangsmaterial[3]).

Verhalten des Carons im Organismus: Das Keton erleidet im Tierkörper wahrscheinlich eine Hydrolyse zu Oxytetrahydrocarvon[4]).

Derivate: Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$ (vgl. dieses) entsteht durch Reduktion des Carons mittels Na in feuchter ätherischer Lösung[5]) oder mit anderen Reduktionsmitteln.

Caronsäure $C_7H_{10}O_4$

```
  H3C   CH3
     \ /
      C
      |\
     HC \
HOOC/  \CH
        |
        COOH
```

Schmelzp. 174—175°, Tafeln, in Äther und Ligroin schwerlöslich (cis-Mod.), Schmelzp. 212°, Erstarrungspunkt 205° (trans-Mod.); durch Oxydation von Caron mit Kaliumpermanganatlösung[6]). — Das **Anhydrid** der cis-Mod. $C_7H_8O_3$ schmilzt bei 54—56°. — Über die synthetische Darstellung der Caronsäuren siehe die Originalarbeit[7]).

Caronoxim $C_{10}H_{16} : NOH$, Schmelzp. 77—79° (d, l-Mod.), flüssig (optisch aktiv), Siedep.$_{12}$ = 130—132°, d_{20} = 1,018, n_D = 1,47955, $[\alpha]_D$ = —255,65°; aus Caron und Hydroxylamin[8]).

---

[1]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3991 [1908].

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1919 [1894]. — Kondakow u. Gorbunow, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 258 [1897].

[3]) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1222 [1899].

[4]) Rimini, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5], **10**, I, 435; Chem. Centralbl. **1901**, II, 317.

[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1601 [1895].

[6]) v. Baeyer u. Jpatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2797 [1896]. — Kondakow u. Gorbunow, Journ. f. prakt. Chemie II, **56**, 257 [1897].

[7]) Perkin u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **75**, 48 [1899].

[8]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1920, 3485 [1894]; **28**, 640 [1895]. — Kondakow u. Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie II, **68**, 112 [1903].

Carylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$

```
H3C  CH3
   \/
   C

   HC
H2C/ \CH
H2C\ /CH · NH2
    CH
    |
    CH3
```

entsteht bei der Reduktion des Caronoxims mit Na und Alkohol. — **Benzoylderivat der Base** $C_{10}H_{18}N \cdot COC_6H_5$ hat Schmelzp. 123°. — Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes des Carylamins wird erhalten das

Vestrylamin $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$

```
H3C  CH2
   \//
    C
   CH2
H2C/ \CH

H2C\ /CH · NH2 ,
    CH

    CH3
```

aus dem Carvestren erhalten wird (vgl. letzteres).

Caronsemicarbazon $C_{10}H_{16} : NNHCONH_2$, Schmelzp. 167—169° (optisch aktiv), Schmelzp. 178° (d, l-Mod.); aus Caron und Semicarbazid[1]).

Bisnitrosocaron $(C_{10}H_{15}O_2N)_2$

```
H3C  CH3         H3C  CH3
   \/               \/
   C                C
                   /
   HC             /CH
H2C/ \CH       HC/ \CH2
H2C\ /CO       OC\ /CH2
    C  —N——O  —C
    |   |       |
   CH3 NO      CH3
```

Schmelzp. 112—118° (d-Mod.), Schmelzp. 145° (d, l-Mod.); aus Caron, Isoamylnitrit und Acetylchlorid[1]).

Caronbisnitrosylsäure

```
H3C   CH3
     /
    C
    |\
   HC
H2C/ \CH
H2C\ /CO
    C——NOH
    |   |
   CH3 NO
```

Schmelzp. 80—90°; entsteht bei der Spaltung des Bisnitrosocarons mit alkoholischer Salzsäure[2]).

Dichlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}Cl_2O$

```
H3C  CH3
   \/
   CCl
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C   CO
    CCl
     |
    CH3
```

[1]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 641 [1895].
[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1596 [1895].

Schmelzp. 42° (optisch aktiv), Schmelzp. 68—70° (d, l-Mod.); entsteht als zweites Spaltungsprodukt bei der Behandlung des Bisnitrosocarons mit Salzsäuregas[1]).

8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure

```
H3C   CH3
   \ /
   COH
    |
    CH
H2C/ \CH2
H2C\ /CO
    C—— NOH
    |    |
   CH3   NO
```

Schmelzp. 184°; bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Caronbisnitrosylsäure mit Wasserdampf.

Bisnitrin des Carons $(C_{10}H_{16}NO)_2$, Schmelzp. 120—130°; durch Reduktion des Bisnitrosocarons in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam[1]).

Über Ferricyan- und Ferrocyan-Doppelverbindungen des Carons siehe die Originalarbeit[2]).

Santalon.

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 80,49% C, 9,76% H, 9,75% O.

$C_{11}H_{16}O$.

Vorkommen: Im ostindischen Sandelholzöl[3]) (*Santalum album* L.).

Eigenschaften: Siedep. 214—215°, Siedep.$_{15}$ = 88—89°, d_{15} = 0,9906, α_D = —62°.

Derivate: Santalonoxim $C_{11}H_{16}$: NOH, Schmelzp. 74,5—75,5°; aus Santalon und Hydroxylamin.

Santalonsemicarbazon $C_{11}H_{16}$: $NNHCONH_2$, Schmelzp. 175°.

Jasmon.

Mol.-Gewicht 164.

Zusammensetzung: 80,49% C, 9,76% H, 9,75% O.

$C_{11}H_{16}O$.

Vorkommen usw.: Im ätherischen Jasminblütenöl[4]) (*Jasminum officinale* L.) findet sich ein Keton von intensivem Geruch nach Jasmin vom Siedep. 257—258°, d_{15} = 0,945. — Das **Jasmonoxim** $C_{11}H_{16}$: NOH schmilzt bei 45°. — Mit Semicarbazid bildet das Keton zwei isomere Semicarbazone vom Schmelzp. 204—206° bezw. 199—201°.

Iron.

Mol.-Gewicht 192.

Zusammensetzung: 81,25% C, 10,42% H, 8,33% O.

$C_{13}H_{20}O$.

```
                        CH
               H3C\C /  \CH
               H3C/  |   |
H3C · OC · HC : HC · HC\  /CH2
                        CH
                        |
                        CH3
```

Vorkommen: Als riechendes Prinzip der Veilchenwurzel[5]) (*Iris florentina, germanica* und *pallida*).

[1]) v. Baeyer, a. a. O.

[2]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2694 [1901].

[3]) Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 366 [1900].

[4]) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2617 [1899].

[5]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**. 2675. — Haarmann u. Reimer, D. R. P. 72 840; Chem. Centralbl. **1894**, I, 806.

Darstellung: Durch Kondensation von Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester entsteht Isophoroncarbonsäureester

```
                    CH2
       HC3       C⁄   \CO
       HC3
H5C2OOC · HC        ⁄⁄CH .
                    C
                    |
                    CH3
```

der gleichzeitig in seiner Enolform existiert. PCl_5 bildet aus ihm δ-Chlor-cyclogeraniolaliëncarbonsäureester

```
                    CH
       H3C      C⁄   \CCl
       H3C
H5C2OOC · HC        ⁄⁄CH ·
                    C
                    |
                    CH3
```

Aus diesem Produkt ist durch Reduktion die Δ_4-Cyclogeraniumsäure

```
                 CH
     H3C      C⁄   \CH
     H3C
HOOC · HC\        ⁄CH2
           CH
           |
           CH3
```

zu erhalten, aus der hinwiederum durch Reduktion der Δ_4-Cyclogeraniumsäurealdehyd entsteht, welcher sich mit Aceton in normaler Weise zu Iron kondensieren läßt[1]).

Eigenschaften: Siedep.$_{16}$ = 144°, d_{20} = 0,939, n_D = 1,50113, rechtsdrehend (α_D = ca. +40°).

Derivate: Iren $C_{13}H_{18}$

```
                CH
     H3C\     ⁄   \
     H3C⁄ C       CH
        HC\      ⁄CH2
    HC⁄     CH
    HC\\     ⁄CH
         C
         |
         CH3
```

Siedep.$_9$ = 113—115°, d_{20} = 0,9402, n_D = 1,5274; entsteht bei der Reduktion des Irons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor[2]).

Dehydroirenoxylacton $C_{13}H_{16}O_3$

```
                CO
     H3C\
     H3C⁄ C       O
        C\\     CH · CH2OH
    HC     C
    HC\\   ⁄CH
        C
        |
        CH3
```

Schmelzp. 154—155°; durch Oxydation des Irens in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure[3]).

Iregenondicarbonsäure $C_{13}H_{14}O_5$

```
               COOH
     H3C\    ⁄
     H3C⁄ C      COOH
        C\\    ⁄CO
    HC⁄     C
    HC\\   ⁄CH
        C
        |
        CH3
```

[1]) Merling u. Welde, Annalen der Chemie **366**, 126 [1909].
[2]) Tiemann u. Krüger, a. a. O.
[3]) Tiemann u. Krüger, a. a. O. — Tiemann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **31**, 809 [1898].

Schmelzp. 227°; durch Oxydation des Dehydroirenoxylactons mittels Kaliumpermanganatlösung[1]).

Iregenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$

```
                COOH
H3C\   /C      COOH
H3C/    |       |
        C\     CO
   HC/    C
   HC    CH
       C
       |
      COOH
```

Schmelzp. 227° (unter Zersetzung); durch Oxydation der Iregenondicarbonsäure erhalten[1]). — Der **Iregenontricarbonsäuremethylester** schmilzt bei 127—128°.

Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$

```
           COOH
H3C\   /C/
H3C/    |
        C\  /COOH
   HC/    C
   HC\   /CH
       C
       |
      COOH
```

deren **Anhydrid** $C_{12}H_{10}O_5$ bei 214° schmilzt[1]) (vgl. Jonon), wird durch Oxydation der Iregenontricarbonsäure erhalten.

Ironoxim $C_{13}H_{20} : NOH$, erstarrt sehr langsam und schmilzt dann bei 121,5°; aus Iron und Hydroxylamin[1]).

Ironphenylhydrazon $C_{13}H_{20} : NNHC_6H_5$ bildet ein braun gefärbtes Öl[1]).

Iron-p-bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20} : NNHC_6H_4Br$, Schmelzp. 168—170°; aus Iron und p-Bromphenylhydrazin[2]).

Ironsemicarbazon $C_{13}H_{20} : NNHCONH_2$ wird nicht in festem Zustande erhalten[2]).

Ironthiosemicarbazon $C_{13}H_{20} : NNHCSNH_2$, Schmelzp. 181°[3]).

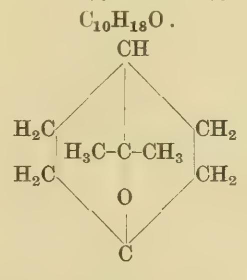
E. Oxyde der Terpenreihe.

Cineol (Eucalyptol, Cajeputol).

Mol.-Gewicht 154.

Zusammensetzung: 77,91% C, 11,69% H, 10,39% O.

$C_{10}H_{18}O$.



Vorkommen: Im Safranöl[4]) (*Crocus sativus* L.), Zitwersamenöl[5]) (*Curcuma Zedoaria* Roscoe), im ätherischen Öl des Rhizoms von *Kaempferia rotunda* L.[6]), Galgantöl[7])

[1]) Tiemann u. Krüger, a. a. O. — Tiemann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **31**, 809 [1898].
[2]) Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1757 [1895].
[3]) Chuit, Chem. Centralbl. **1904**, I, 281.
[4]) Hilger, Chem. Centralbl. **1900**, II, 576.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1890**, 53; Oktober **1908**, 143.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1894**, 57.
[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1890**, 21.

(*Alpinia officinarum* Hance), im Ingweröl[1]) (*Zingiber officinale* Roscoe), Malabar-Cardamomenöl[2]) (*Elettaria Cardamomum* White et Maton), Ceylon-Cardamomenöl[3]), (*Elettaria cardamomum* var. β), Bengal-Cardamomenöl[4]) (*Amomum aromaticum* Roxb.), Kamerun-Cardamomenöl[5]) (*Amomum Danielli* Hook. f.), Samenöl von *Amomum Mala*[6]), Maticoöl[7]) (*Piper angustifolium* Ruiz. et Pav.), Betelöl[8]) (*Piper Betle* L.), Kobuschiöl[9]) (*Magnolia Kobus* D. C.), im japanischen Sternanisöl[10]) (*Illicium religiosum* Sieb.), im Boldoblätteröl[11]) (*Peumus Boldus* L.), Campheröl[12]) (*Laurus Camphora* L.), im Kuromojiöl[13]) (*Lindera sericea* Bl.), im Rindenöl von *Cinnamomum Oliveri* Bail.[14]), im Öl aus *Cinnamomum Loureirii*[15]), im Apopinöl[16]) (*Laurus* spec.), Lorbeerbeeren- und -blätteröl[17]) (*Laurus nobilis*), im Öl aus *Oreodaphne californica*[18]), im Blätteröl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees[19]), im Öl aus *Umbellularia californica* Nutt.[20]), im Rindenöl von *Ocotea usambarensis* Engl.[21]), im Carquejaöl[22]) (*Genista tridentata*), im Rautenöl[23]) (*Ruta graveolens*), Weißzimtöl[24]) (*Canella alba* Murray), Myrtenöl[25]) (*Myrtus communis* L.), Chekenblätteröl[26]) (*Myrtus Cheken* Spr.), Pimentöl[27]) (*Pimenta officinalis* Lindl.), Cajeputöl[28]) (*Melaleuca leucadendron* L. und *Melaleuca minor* Smith), Niaouliöl[29]) (*Melaleuca viridiflora* Brongn. et Gris.), im ätherischen Öl von *Melaleuca acuminata* F. v. M. und *Melaleuca uncinata* R. Br.[30]), in Eucalyptusarten[31]), *Vitex trifoliata* L.[32]), *Vitex agnus castus*[33]), Rosmarinöl[34]) (*Rosmarinus officinalis* L.), Lavendelöl[35]) (*Lavandula Spica* α L.), im spanischen Spiköl[36]), im Öl von *Lavandula dentata* L. und *Lavandula Stoechas* L.[37]), *Lavandula pedunculata* Cav.[38]), Salbeiöl[39]) (*Salvia officinalis* L.), Dalmatiner Salbeiöl[40]), Ysopöl[41]) (*Hyssopus officinalis* L.), im spanischen Majoranöl[42]) (*Origanum*

---

[1]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1905**, 34.
[2]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 8.
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 49.
[4]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1897**, 48.
[5]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1897**, 10.
[6]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 85.
[7]) Thoms, Pharmaz. Ztg. **49**, 811 [1904].
[8]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 15.
[9]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 56.
[10]) Tardy, Diss. Paris **1902**, 22.
[11]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 16.
[12]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1888**, 8; April **1905**, 84.
[13]) Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1907**, 67.
[14]) Baker, Pharmaz. Ztg. **42**, 859 [1897].
[15]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 100.
[16]) Keimazu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1903**, März.
[17]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 97 [1889]. — Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 547 [1892].
[18]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1890**, 53.
[19]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1905**, 87.
[20]) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **85**, 629 [1904].
[21]) Schmidt u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 653 [1906].
[22]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1896**, 70.
[23]) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1585 [1902].
[24]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1890**, 53.
[25]) Jahns, Archiv d. Pharmazie **227**, 174 [1889].
[26]) Weiß, Archiv d. Pharmazie **226**, 666 [1888].
[27]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1904**, 79.
[28]) Bertrand, Compt. rend. **116**, 1070 [1893]. — Voiry, Diss. Paris 1888.
[29]) Bertrand, a. a. O.
[30]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1892**, 44.
[31]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1904**, 28.
[32]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 74.
[33]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1908**, 125.
[34]) Weber, Annalen d. Chemie **238**, 89 [1887]; Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 81.
[35]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1893**, 25; April **1903**, 41; vgl. Journ. f. prakt. Chemie II, **45**, 590 [1892].
[36]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 80.
[37]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1889**, 54.
[38]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1898**, 33.
[39]) Wallach, Annalen d. Chemie **252**, 103 [1889].
[40]) Harwey, The Chemist and Druggist **73**, 393 [1908].
[41]) Genvresse u. Verrier, Chem.-Ztg. **26**, 501 [1902].
[42]) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1902**, 80.

Majorana L.), Basilicumöl[1]) (*Ocimum Basilicum* L.), amerikanischen Pfefferminzöl[2]), (*Mentha piperita*), im russischen Pfefferminzöl[3]), im deutschen Krauseminzöl[4]) (*Mentha viridis* L.), im Öl von *Osmithopsis asteriscoides*[5]), Schafgarbenöl[6]) (*Achillea millefolium*), Ivaöl[7]) (*Achillea moschata*), Beifußöl[8]) (*Artemisia vulgaris* L.), Yomugiöl[9]) (*Artemisia vulgaris* L.), im Öl von *Artemisia herba alba*[10]), im Wurmsamenöl[11]) (*Artemisia maritima* L.).

Darstellung: Aus Terpin durch Einwirkung verdünnter Säuren, so besonders von Phosphorsäure[12]).

Eigenschaften: Schmelzp. + 1,5°, Siedep. 175—177°, $d_{20} = 0,927$, $n_D = 1,45839$, optisch inaktiv.

Derivate: Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, Siedep. 165—170°, $d_{18} = 0,824$, $n_D = 1,45993$; entsteht bei der Reduktion des Cineols durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Quecksilber auf 220—225°[13]).

Cineolbromid $(C_{10}H_{18}O \cdot Br)_2$ und **Cineoldibromid** $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$, leicht zersetzliche Verbindungen, die auf Zusatz von Brom zu einer petrolätherischen Lösung von Cineol bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit ausfallen[14]).

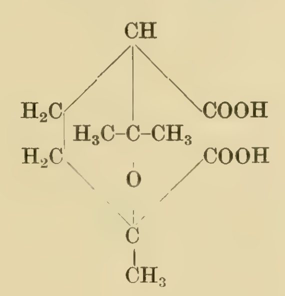
Cineoljodid $(C_{10}H_{18}O \cdot J)_2$ entsteht aus Cineol und Jod)[15].

Cineolhydrochlorid $C_{10}H_{18}O \cdot HCl$, Schmelzp. 30—35°[16]), und **Cineolhydrochlorid** $(C_{10}H_8O)_2 \cdot HCl$ entstehen aus Cineol und Salzsäure[17]).

Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$, Schmelzp. 56—57°; aus Cineol und Bromwasserstoffsäure[18]). Da sich aus ihm Cineol durch Zersetzung mit Wasser regenerieren läßt, wird es häufig zur Abscheidung des Oxyds aus einem ätherischen Öl benutzt.

Wird Cineol mit verdünnten Säuren erwärmt, so tritt Sprengung des Oxydringes ein, so daß man zu Verbindungen der i-Limonenreihe kommt[19]).

Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$



1) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 176 [1897].
2) Power u. Kleber, Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].
3) Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **21**, 927 [1906].
4) Bericht der Firma Schimmel & Co. April **1898**, 28.
5) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 877.
6) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 55.
7) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1894**, 27.
8) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle S. 891.
9) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81.
10) Grimal, Bulletin de la Soc. chim. III, **31**, 694 [1904].
11) Voelckel, Annalen d. Chemie **38**, 110 [1841].
12) Wallach, Annalen d. Chemie **231**, 18 [1885]; **239**, 28 [1887]. — Bouchardat u. Voiry, Annales de Chim. et de Phys. VI, **16**, 252 [1889].
13) Thoms u. Molle, Archiv d. Pharmazie **242**, 181 [1904].
14) Hell u. Ritter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1976 [1884]. — Wallach, Annalen d. Chemie **225**, 303 [1884]; **230**, 228 [1885].
15) Kraut u. Wahlforß, Annalen d. Chemie **128**, 294 [1863]. — Wallach u. Braß, Annalen d. Chemie **225**, 306 [1884].
16) Hell u. Stürcke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1975 [1884].
17) Wallach u. Braß, Annalen d. Chemie **225**, 297 [1884].
18) Hell u. Ritter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2609 [1884]. — Wallach u. Gildemeister, Annalen d. Chemie **246**, 280 [1888].
19) Wallach, Annalen d. Chemie **239**, 22 [1887]. — Wallach u. Braß, Annalen d. Chemie **225**, 298 [1884].

Schmelzp. 204—206° (d, l-Mod.), Schmelzp. 138—139° (wasserfrei), Schmelzp. 79° (1 Mol. H_2O) (optisch aktive Modifikationen)[1]; entsteht bei der Oxydation des Cineols mit Kaliumpermanganat[2]).

Cineolsäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 77—78°, Siedep.$_{12-13}$ = 157°; aus Cineolsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid[2]).

Methylheptenon $C_8H_{14}O \cdot {H_3C \atop H_3C} > C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Siedep. 173—174°; entsteht bei der trocknen Destillation des Cineolsäureanhydrids.

Cinogensäure $C_9H_{18}O_4$

```
              CH2
             /
            /
H2C/  H3C-C-CH3
H2C\     OH      /COOH
    \           /
     \         /
        COH
         |
        CH3
```

Schmelzp. 104,5—105°; durch Erhitzen[3]) der Cineolsäure mit Wasser im Autoklaven auf 160°.

α-Cinensäure $CH^6{}_{16}O_3$

```
              CH2
             / |
            /  |
H2C/           |
      H3C-C-CH3
H2C\             /COOH
    \     O     /
     \    |    /
          C
          |
         CH3
```

Schmelzp. 83—84°; bildet sich beim Erhitzen der Cinogensäure im Bombenrohr auf 150° neben der isomeren β-Cinensäure[3]). — Synthetisch läßt sich die α-Cinensäure aus Methylheptenon darstellen[4]).

β-Cinensäure $C_9H_{16}O_3$, Siedep.$_{12}$ = 127—128°; entsteht neben der α-Säure beim Erhitzen der Cinogensäure im Bombenrohr oder in besserer Ausbeute beim Kochen von Cineolsäure mit 30-proz. Schwefelsäure während 4 Stunden[5]). — **β-Cinensäureäthylester** $C_9H_{15}O_2 \cdot OC_2H_5$, Siedep.$_{12}$ = 92—93°.

Oxycinensäurelacton $C_9H_{14}O_3$

```
              CH
             /|\
            / | \
H2C/          |  \CO
      H3C-C-CH3
H2C\              /O
          O      /
          |     /
          C
          |
         CH3
```

entsteht als Einwirkungsprodukt von konz. Schwefelsäure auf Cineolsäure oder Cineolsäureanhydrid[6]).

---

[1]) Rupe u. Ronus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3541 [1900].
[2]) Wallach u. Gildemeister, Annalen d. Chemie **246**, 268 [1888].
[3]) Rupe u. Ronus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2191 [1901]; **38**, 1502 [1905].
[4]) Rupe u. Schlochoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1502 [1905]. — Rupe u. Liechtenhan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1278 [1908].
[5]) Rupe u. Altenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3952 [1908].
[6]) Rupe u. Lotz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4076, 4083, [1906].

Durch Zusammenbringen der betreffenden Reagenzien mit Cineol wurden als feste Verbindungen dargestellt:

Cineolphosphorsäure $C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$, weißes Krystallpulver[1]).

Cineoloxalsäure $C_{10}H_{18}O \cdot C_2H_2O_4$, opalisierende Krystalle[2]).

Cineol-α-naphtol $C_{10}H_{18}O \cdot C_{10}H_7OH$, Schmelzp. 73—75° [2]).

Cineol-β-naphtol $C_{10}H_{18}O \cdot C_{10}H_7OH$, Schmelzp. 50° [2]).

Cineol-resorcin $(C_{10}H_{18}O)_2 \cdot C_6H_6O_2$, Schmelzp. 80—85° [2]).

Cineol-pyrogallol $C_{10}H_{18}O \cdot C_6H_6O_3$, Krystalle ohne bestimmten Schmelzpunkt[2]).

Cineol-jodol $C_{10}H_{18}O \cdot C_4J_4NH$ Schmelzp. 102°; durch Eintragen von Jodol in erwärmtes Cineol dargestellt[3]).

m-Nitrophenolcineolmethan $CH \begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_{10}H_{16}O \end{cases}$, aus Cineol und m-Nitrobenzaldehyd[4]).

Zur quantitativen Bestimmung des Cineols in einem ätherischen Öl wird das Cineol als Doppelverbindung mit Phosphorsäure[5]) oder mit Resorcin[6]) abgeschieden, aus denen es leicht durch Zersetzung mit Wasser regeneriert werden kann; letztere Methode ergibt bis auf 2% stimmende Werte.

Calameon.

Mol.-Gewicht 238.

Zusammensetzung: 75,63% C, 10,92% H, 13,45% O.

$$C_{15}H_{26}O_2 .$$

Vorkommen: Im Kalmusöl[7]) (*Acorus Calamus* L.).

Eigenschaften: Schmelzp. 168°, rhombisch hemiedrisch, $[\alpha]_D = -8{,}94°$; sublimiert in langen, glänzenden Nadeln.

Derivate: Calameonbromid entsteht beim Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von Calameon. Das Bromid ist unbeständig und spaltet im Vakuum Wasser und Bromwasserstoff ab[8]).

Calameonhydrochlorid $C_{15}H_{26}O_2 \cdot HCl$, Schmelzp. 119°; aus Calameon, gelöst in Äther, und Chlorwasserstoff unter Abkühlung[8]).

Calamen $C_{15}H_{22}$, Siedep.$_{15,5}$ = 144°, $d_{23} = 0{,}9324$, $[\alpha]_D = -11{,}31°$; durch Wasserabspaltung aus dem Calameon.

Calameonsäure $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$, Schmelzp. 153° (wasserhaltig), Schmelzp. 138° (wasserfrei); durch Oxydation des Calameons mit Kaliumpermanganat[8]).

In dem Calameon konnte weder die Anwesenheit einer Keto-, Aldehyd-, noch Alkoholgruppe nachgewiesen werden; es ist daher möglich, daß beide Sauerstoffatome in dem Molekül in oxydartiger Bindung vorhanden sind.

F. Säuren der Terpenreihe.

Teresantalsäure.

Mol.-Gewicht 166.

Zusammensetzung: 72,29% C, 8,43% H, 19,28% O.

$$C_{10}H_{14}O_2 .$$

```
              CH
            /    \
 H3C \    /        \ CH2
 HOOC/ C       CH2  |
 H3C · C           CH
           \      /
              CH
```

[1]) Scammel, D. R. P. 80 118. — v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2689 [1901].

[2]) v. Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1212 [1902].

[3]) Hirschsohn, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **32**, 49, 67 [1893]. — Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 178 [1897].

[4]) Spizzichino, Chem. Centralbl. **1893**, I, 657.

[5]) Bennett, The Chemist and Druggist **72**, 55; Chem. Centralbl. **1908**, I, 490.

[6]) Wiegand u. Lehmann, Chem.-Ztg. **32**, 109 [1908].

[7]) Bericht der Firma Schimmel & Co. Oktober **1899**, 8. — v. Soden u. Rojahn, Pharmaz. Ztg. **46**, 243 [1901]. — Thoms u. Beckström, Apoth.-Ztg. **16**, 1888 [1901].

[8]) Thoms u. Beckström, a. a. O.; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3195 [1902].

Vorkommen: Im ostindischen Sandelholzöl[1]) (*Santalum album* L.).

Eigenschaften: Schmelzp. 157°, Siedep.$_{11}$ = 150°, Siedep.$_{28}$ = 183°, $[\alpha]_D = -70° 24'$ (in alkohol. Lösung).

Derivate: Teresantalsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_2 \cdot CH_3$, Siedep.$_{11}$ = 85—86°, $d_{20} = 1{,}032$, $n_D = 1{,}47053$, $\alpha_D = -63° 45'$ (100 mm-Rohr); aus teresantalsaurem Silber und Jodmethyl[2]). Auf Grund der sich aus den physikalischen Daten berechnenden Molekularrefraktion ist der Ester und so mit auch die Säure tricyclisch.

Teresantalol $C_{10}H_{16}O$

```
                 CH
   H3C\
        C         CH2
 HOH2C/     CH2
   H3C · C      —CH
            \
             CH
```

Schmelzp. 113°, Siedep.$_9$ = 95—98°, $[\alpha]_D = +11° 58'$ (alkohol. Lösung), ist außerordentlich sublimationsfähig; entsteht durch Reduktion des Teresantalsäuremethylesters mittels Na und Alkohol[2]). — **Teresantalylacetat** $C_{10}H_{15}O \cdot COCH_3$, Siedep.$_{9-10}$ = 102—103°, $d_{20} = 1{,}019$, $n_D = 1{,}470$, $\alpha_D = +21°$ (100 mm-Rohr); entsteht quantitativ aus Teresantalol und Essigsäureanhydrid.

Hydrochlorteresantalsäure $C_{10}H_{15}ClO_2$, Schmelzp. 199°; aus Teresantalsäure, gelöst in Methylalkohol, und Salzsäuregas[2]).

Dihydroteresantalsäure $C_{10}H_{16}O_2$

```
                  CH
   H3C          /  \
        >C/          \CH2
  HOOC/       CH2
 H3C · HC              CH2
              \
                  CH
```

Schmelzp. 226°; aus Hydrochlorteresantalsäure, gelöst in abs. Alkohol, und Natrium[2]).

Dihydroteresantalsäuremethylester $C_{10}H_{15}O_2 \cdot CH_3$, Siedep.$_9$ = 88°, $d_{20} = 1{,}0034$, $n_D = 1{,}46757$, $\alpha_D = -13°$ (50proz. alkohol. Lösung; 100 mm-Rohr); aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl[2]).

Dihydroteresantalol $C_{10}H_{18}O$, Schmelzp. 171°; aus dem Dihydroteresantalsäuremethylester durch Reduktion mittels Na und Alkohol[2]). — Aus dem Chlorid des Alkohols wurde das **Dihydroteresantalan** $C_{10}H_{18}$, Siedep.$_9$ = 48—58°, dargestellt.

---

[1]) v. Soden u. Müller, Pharmaz. Ztg. **44**, 258 [1899]. — Guerbet, Compt. rend. **130**, 417 [1900]; Journ. de Pharm. et de Chim. VI, **9**, 224 [1900]; Bulletin de la Soc. chim. III, **23**, 540, 542 [1900]; Compt. rend. **130**, 1324 [1900]. — Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 366 [1900].

[2]) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3102 [1907].

Nachtrag zu den physiologischen Eigenschaften von Terpene und Campher.

Von

E. Witte-Berlin-Südende.

Limonen = $\Delta^{1,8(9)}$-p-Menthadiën.

(Vgl. S. 273.)

Limonen wird im tierischen Organismus hydroxyliert und die CH_3-Gruppe zu —COOH oxydiert. Dann als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden[1]). Es reizt nicht die Nieren[2]). Beeinflußt die Phthise wirksam[3]).

Phellandrene = $\Delta^{2,6}$-p-Menthadiën und $\Delta^{1(7),2}$-p-Menthadiën.

(Vgl. S. 295.)

Nach Verfütterung (Kaninchen) wird Phellandren im Organismus hydratisiert und mit Glykuronsäure gepaart als Phellandrenolglykuronsäure ausgeschieden[4]).

Pinen = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 1, 3]-hepten-1.

(Vgl. S. 304.)

Pinen reizt lokal die Haut und die Schleimhäute. Wird bei Einführung per os in den Organismus (Kaninchen) als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden[5]). Wirkung auf Nieren und Nebennieren[6]); verleiht dem Harn Veilchengeruch; erzeugt auch Albuminurie[7]), besonders in größeren Dosen Bildung von Leukocyten, Erythrocyten, hyaline Zylinder, Granula, Nierenepithelien im Harn und Blut, im Kot. Cystitis, Harndrang[8]) verursacht unsicheren Gang, Schwindel, erweiterte Pupillen[8]). Sehr große Dosen erzeugen Purpurea fulminas und Tod[9]). Einatmen der Dämpfe ruft beim Menschen Speichelfluß, Nasenfluß, bisweilen auch Pneumonie hervor[10]), kann auch tödlich wirken[11]). Bei Tieren treten Krämpfe, Wälz- und Zwangsbewegungen auf. Injektionen in seröse Höhlen sind entzündungserregend[12]), subcutan Eiterungen (Hund)[10]), Abscesse (Kaninchen)[13]).

---

1) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 458 [1902].
2) Zickgraf, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1070 [1910].
3) Kobert, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1903, S. 138; Okt. 1906, S. 160; Okt. 1909, S. 52.
4) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 592 [1901].
5) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 590 [1901].
6) Voena, Virchows Archiv **1893**, I, 435.
7) Grapel, Brit. med. Journ. **1901**, 9. Febr.
8) Hauser, New-York med. Journ. **1905**, 18. März.
9) Mayer, Zeitschr. f. Medizinal-Beamte **1900**, Nr. 2.
10) Kobert, Inaug.-Diss. Halle 1877.
11) Drescher, Concordia **13**, 141 [1906]; Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1906, S. 78.
12) Heinz, Virchows Archiv **160**, 365 [1900]; **167**, 161 [1902]; Münch. med. Wochenschr. **47**, 213 [1900]; **48**, 585 [1901].
13) Bauer, Inaug.-Diss. Bern 1898.

Camphen = 6-Menthen-5, 5-dimethylbicyclo-[1, 2, 2]-hepten.

(Vgl. S. 332.)

Camphen geht im tierischen Organismus (Kaninchen) nach innerlicher Darreichung in Camphenglykol $HO \cdot C_{10}H_{14} \cdot OH$ über, das dann, mit Glykuronsäure gepaart, ausgeschieden wird[1] [2] [3].

Isoborneol.

(Vgl. S. 336.)

Isoborneol übt Reizwirkung auf das Zentralnervensystem[4] [5] und das Herz[5] aus. Bei Katzen findet Erhöhung, bei Hunden Herabsetzung der Reflexerregbarkeit statt[4].

Sabinen = 1-Menthen-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexen.

(Vgl. S. 348.)

Sabinen, per os Kaninchen einverleibt, erfährt im Organismus lediglich eine Hydroxylierung und wird mit Glykuronsäure gepaart ausgeschieden[1] [2].

Geraniol = Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 6-ol-8.

(Vgl. S. 366.)

Geraniol, an Kaninchen und Hunde verfüttert, geht beim Passieren durch den Organismus in die zweibasische Säure $\frac{H_3C}{H_3C}\rangle C = CH—CH_2—CH_2—\underset{|\atop COOH}{C} = CH—COOH$ über und wird als solche durch den Harn ausgeschieden[6]. In kleinen Dosen subcutan bei weißen Mäusen Vergiftungserscheinungen[7].

Geraniumsäure.

(Vgl. S. 367.)

Beim Verfüttern wird Geraniumsäure vom tierischen Organismus in die zweibasische Säure $\frac{H_3C}{H_3C}\rangle C = CH—CH_2—CH_2—\underset{|\atop COOH}{C} = CH—COOH$ übergeführt[7].

Cyclogeraniol.

(Vgl. S. 368.)

Vom Organismus, an Kaninchen verfüttert, wird Cyclogeraniol als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden[7]; bewirkt, weißen Mäusen injiziert, tiefen Betäubungszustand[7].

Nerol = Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 6-ol.

(Vgl. S. 370.)

Nerol wird als gepaarte Glykuronsäure durch den Harn ausgeschieden (Kaninchen)[7]; beim Passieren des Organismus entsteht auch die zweibasische Säure $\frac{H_3C}{H_3C}\rangle C = CH—CH_2—CH_2—\underset{|\atop COOH}{C} = CH—COOH$[8]. Injektionen rufen bei weißen Mäusen Vergiftungserscheinungen hervor[7].

---

[1] Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 458 [1902].
[2] Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 592 [1901].
[3] Fromm, Hildebrandt u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 189 [1902/03].
[4] Sassen, Inaug.-Diss. Bern 1909.
[5] Lapin, Inaug.-Diss. Dorpat 1893. S. 108.
[6] Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1900].
[7] Hildebrandt, Zeitschr. f. d. ges. Biochemie **4**, 251 [1903].
[8] Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1910, S. 132.

Linalool = Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 7-ol-6.

(Vgl. S. 371.)

Durch den tierischen Organismus wird Linalool als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden.

Menthol = p-Menthanol-3.

(Vgl. S. 376.)

Der Herzmuskel wird durch Menthol direkt erregt; es wirkt stark excitierend und zeigt Tendenz zur Produktion von Krämpfen cerebraler Natur. Größere Dosen verursachen bei Kaninchen (per os) [1] [2]) und Fröschen [3]) motorische, sensible und Reflexlähmung, Atmungsstörung, zeitweise Blutdrucksteigerung. Erzeugt auf der Haut Kältegefühl und nachfolgendes Brennen durch Reizung der die Wärme percipierenden und vermittelnden nervösen Endorgane [1]), daher auch schwach lokalanästhesierend [1]). Bei Verabreichung per os als Menthylglykuronsäure durch den Harn [4]) und im Faeces [5]) ausgeschieden. Nach subcutaner Gabe von Hund und Katze durch die Galle als Menthylglykuronsäure ausgeschieden [6]). Nach größeren Gaben weist der Harn Geruch nach Pfefferminze auf [1]). In Verdünnungen 1 : 2000 wird die Entwicklung von Cholerabacillen gehemmt. Menthol wirkt auf Moskitos tödlich [7]). Menthol in wässeriger Lösung 1 : 60 000 narkotisiert langsam aber vollständig Kaulquappen [8]).

Menthylacetat.

(Vgl. S. 382.)

Lähmung des Zentralnervensystems [9]) wird durch Verabreichung von Menthylacetat erzeugt.

Terpineol, Schmelzp. 35°, = p-Menthen-1-ol-8.

(Vgl. S. 388.)

Nach öfteren Gaben von Terpineol tritt der Tod ein (Kaninchen) [10]); die Schleimhäute des Magens und des Darmes zeigen starke capillare Blutungen [10]). Terpineoldämpfe wirken auf Mäuse tödlich [10]), bei Fröschen dagegen betäubend und lähmend [10]). Subcutan lähmend (Frösche) [10]). Terpineol hat antiseptische Eigenschaften [11]). In den Organismus eingeführt, wird es als Terpineolglykuronsäure ausgeschieden [10]).

Terpineol, Schmelzp. 32—33°, = p-Menthen-8(9)-ol-1.

(Vgl. S. 393.)

Per os gegeben, wirkt Terpineol selbst in größeren Dosen bei Kaninchen nicht [10]), beim Hund dagegen deutlicher Betäubungszustand [10]). Terpineolatmosphäre ruft beim Frosch Betäubung und Lähmung hervor [10]); subcutan lähmend (Frosch) [10]). Wird als gepaarte Glykuronsäure durch den Organismus ausgeschieden [10]). Terpineolglykuronsaures Natrium ist ohne jede Wirkung [10]).

---

[1]) Schwenkenbecher, Münch. med. Wochenschr. **55**, 1495 [1908]; Therapeut. Monatshefte **23**, 58 [1909].

[2]) Lindemann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 374 [1899].

[3]) Kunkel, Handbuch der Toxikologie. Jena 1901. II, S. 959.

[4]) Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 385 [1901]. — Pellacani, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 376 [1883]. — Bonanni, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 304 [1901/02].

[5]) Bial u. Huber, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 532 [1902]. — Bial, Verhandl. des 20. Kongresses f. inn. Medizin **1902**, 515.

[6]) Bial, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 258 [1905]; Centralbl. f. Physiol. **18**, 39 [1904].

[7]) Celli u. Casagrandi, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [1] **26**, 13 [1899].

[8]) Overton, Studien über Narkose. Jena 1901. S. 140.

[9]) Lapin, Inaug.-Diss. Dorpat 1893, S. 124.

[10]) Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.

[11]) Marx, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [1] **33**, 74 [1903].

Borneol = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanol-2.

(Vgl. S. 398.)

Borneol besitzt Reizwirkung auf das Zentralnervensystem[1] [2] und das Herz[2]; das Herz wird anfangs erregt[2], dann gelähmt[3]. Verlangsamt die Pulsfrequenz beim Froschherzen[2], Blutdruck wird bei Hunden und Katzen gesteigert; es erweitert die Gefäße isolierter lebender Organe, erregt primär das Großhirn und die Medulla oblongata, das Rückenmark und lähmt diese dann. Konvulsionen bei Hund und Katze beobachtet[1]. Verursacht Erhöhung (Katze) und Herabsetzung (Hund) der Reflexerregbarkeit[2]. Vermag beim isolierten Schildkrötenherz weder Frequenz noch Kontraktionsgröße zu vermehren[4]. Keine günstige Wirkung auf das mit Chloralhydrat vergiftete Herz, sondern Addition der toxischen Wirkung[4]. Physiologische Eigenschaften[5]. Wird mit Glykuronsäure gepaart durch den Organismus ausgeschieden[6]; es werden hierbei verschiedene Glykuronsäuren gebildet[7]. Wird durch die menschliche Galle als Glykuronsäure ausgeschieden[8]. Bei Verfütterung eines Gemisches von d- und l-Borneol an Hunde und Kaninchen werden diese in gleichen Beträgen in die entsprechenden gepaarten Glykuronsäuren übergeführt[9].

Bornylacetat.

(Vgl. S. 402.)

Neben typischer Campherwirkung[10] besitzt Bornylacetat auch Borneolwirkung[2].

Bornylisovalerianat.

(Vgl. S. 402.)

Beim Verfüttern an Kaninchen wird Bornylisovalerianat im Harn in Form einer gepaarten Glykuronsäure ausgeschieden, deren Spaltungsprodukt starke Linksdrehung zeigt[11]. Es ruft deutliche Lähmung des Zentralnervensystems hervor[12].

Sabinol = 1-Menthen-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexenol-2.

(Vgl. S. 407.)

Es wirkt heftig reizend auf die Haut, den Darmkanal, die Geschlechtsorgane, verursacht Stauungsniere, Erbrechen, blutige Durchfälle, Harnzwang, stertoröses Atmen, Krämpfe, Gefühls- und Bewußtlosigkeit, bisweilen auch Peritonitis. Als Abortivmittel benutzt[13]. Nach innerer Verabreichung tritt bei Hunden und Katzen Bluthamen auf[14], Methämoglobinbildung dabei beobachtet[14]. Bei Kaninchen entsteht Fettdegeneration der Leber[15]. Subcutan werden starke Entzündungen und sterile Eiterungen hervorgerufen. Sabinolatmosphäre wirkt anfangs nicht auf weiße Mäuse, führt dann aber zum Tode[16]. Wird als gepaarte Glykuronsäure durch den Harn ausgeschieden (Kaninchen)[17]. Nach wiederholter Verfütterung von Sabinol an Kaninchen findet sich p-Cymol und Cuminsäure im Harn[14].

---

[1] Sassen, Inaug.-Diss. Bern 1909.
[2] Lapin, Inaug.-Diss. Dorpat 1893, S. 108.
[3] Schmiedeberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 442 [1879].
[4] Lippens, Annales de la Soc. des Sc. méd. et nat. de Bruxelles **16**, 275.
[5] Legras, Thèse de Paris 1906.
[6] Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 391 [1901/02]. — Pellacani, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **17**, 369 [1883]. — Bonanni, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 304 [1901/02].
[7] Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **23**, 86 [1909].
[8] Bonanni, Bolletina della R. Accad. med. di Roma, Anno 32.
[9] Magnus-Levy, Biochem. Zeitschr. **2**, 319 [1906].
[10] Lapin, Inaug.-Diss. Dorpat 1893. S. 65.
[11] Levy, Therapie der Gegenwart **47**, 455 [1906].
[12] Kionka, Arch, internat. de Pharmacodynamie **13**, 215 [1904].
[13] Jürß, Beiträge zur Kenntnis der Wirkung einiger als Volksabortiva benutzten Pflanzen. Stuttgart 1904.
[14] Hildebrandt, Berichte der XVIII. Hauptversamml. d. preuß. Medizinalbeamten-Vereins, Jahrgang 1900; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1901].
[15] Santesson, Skand. Archiv f. Physiol. **11**, 228 [1900].
[16] Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.
[17] Fromm u. Clemens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 251 [1903/04]. — Fromm u. Hildebrandt, Ztschr. f. physiol. Chemie **33**, 593 [1901]. — Fromm, Ztschr. f. physiol. Chemie **41**, 243 [1904].

Santalole.

(Vgl. S. 409.)

An Kaninchen verfüttert, wird Santalol in mittleren Dosen selbst wochenlang gut vertragen[1]). Nach größeren Gaben tritt verminderte Nahrungsaufnahme und zunehmende Schwäche auf[1]). Es wird als gepaarte Glykuronsäure durch den Harn ausgeschieden[2]).

Cedrol.

(Vgl. S. 412.)

Cedrol ruft in größeren Dosen Schwindel, Bewußtlosigkeit, Krampfanfälle, Dyspnoe und Anurie hervor[3]).

Eucalyptol.

(Vgl. S. 414.)

Eucalyptol besitzt antiseptische Eigenschaften[4]).

Terpinhydrat.

Selbst in großen Dosen ist nach Verabreichung von Terpinhydrat per os an Menschen eine Wirkung nicht nachzuweisen[5]). Bei Tieren dagegen wirkt es nach Verfütterung größerer Mengen diuretisch[6]).

Citral = Dimethyl-2, 6-oktadiën-2, 6-ol-8.

(Vgl. S. 421.)

Beim Verfüttern von Citral an Kaninchen wird durch den Harn ein Gemisch zweier zweibasischen Säuren ausgeschieden[7]). Die krystallisierte Säure besitzt die Struktur

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} = CH - COOH$$ [8])

Da Citral gewöhnlich ein Gemisch zweier Isomeren darstellt

$$\underset{\text{(a)}}{\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle HC - CHO}{\underset{\|}{C}} - CH_3} \qquad \underset{\text{(b)}}{\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle OHC - CH}{\underset{\|}{C}} - CH_3}$$

so konnte nach Verfütterung von (a) an Kaninchen die zweibasische Säure aus dem Harn isoliert werden, während (b) als gepaarte Glykuronsäure durch den Organismus ausgeschieden wurde[8]).

Cyclocitral.

(Vgl. S. 426.)

Cyclocitral wird, an Kaninchen verfüttert, als gepaarte Glykuronsäure durch den Harn ausgeschieden[9]).

---

[1]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 446 [1902].
[2]) Caro, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46** [1901].
[3]) Brown, Virchows Jahresber. **1893**, I, 414.
[4]) Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1904, S. 33.
[5]) Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.
[6]) Raphael, Arbeiten d. pharmakol. Inst. d. Kaiserl. Universität Dorpat **10**, 81 [1894].
[7]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 266 [1901].
[8]) Hildebrandt, Berichte der XVIII. Hauptversamml. d. preuß. Medizinalbeamten-Vereins. Jahrgang 1900; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1901].
[9]) Hildebrandt, Zeitschr. f. d. ges. Biochemie **4**, 251 [1903].

Menthon = p-Menthanon-3.

(Vgl. S. 432.)

Die toxischen Eigenschaften des Menthons sind nicht so groß wie die des Carvons (s. d.). Eine Menthonatmosphäre wirkt auf weiße Mäuse lähmend[1]). — Menthon wird wahrscheinlich durch den Organismus als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden[2]).

l-Menthonisoxim.

(Vgl. S. 436.)

Das l-Menthonisoxim gehört in die Gruppe der Medullarkrampfgifte. Außer der Krampfwirkung ruft es bei Fröschen auch Lähmungserscheinungen hervor, bei Mäusen dagegen wirkt es nur krampferregend[3]).

Bihydro-l-menthonisoxim.

Diese Bihydroverbindung ist gleichfalls ein Medullarkrampfgift. Während es bei Mäusen nur Krämpfe verursacht, treten bei Fröschen auch Lähmungserscheinungen auf[3]).

Menthylamin.

(Vgl. S. 438.)

Erregungs- und Krampfzustände werden nach Verabreichung von Menthylamin hervorgerufen.

Pulegon = p-Menthen-4(8)-on-3.

(Vgl. S. 443.)

Nach innerlicher Verabreichung verursacht Pulegon zentrale Paralyse, bei Fröschen wird Curarewirkung erzeugt infolge zentraler Vagusreizung; es tritt starke Verlangsamung der Herztätigkeit ein, Atmungsstörung und Fettdegeneration der Gewebe[4]). Bei brechfähigen Tieren entsteht nach Gabe per os Würgen und Erbrechen[4]) [5]). Bei noch hochstehendem und gesteigertem Blutdruck tritt Verlangsamung der Atmung und primäre zentrale Lähmung ein[5]), der Tod erfolgt dann durch Atmungslähmung[5]). Infolge der Steigerung der N-Ausscheidung wird fettige Degeneration der Leber, des Herzventrikels, der Nieren, Schilddrüse, Speicheldrüsen, Magendrüsen und Pankreas hervorgerufen[5]) [6]). Da bei Einnahme größerer Dosen während der Schwangerschaft außer Reizung des Magendarmkanales auch Reizung der Gebärmutter eintritt, so kann Pulegon ev. auch abortiv wirken[7]).

Einführung von Pulegon in den Organismus vermehrt erst die Urinmenge, kann sie aber dann bis zur Anurie vermindern. Eiweiß und Zylinder treten bisweilen im Harn auf. Die Ausscheidung des Pulegons durch den Organismus erfolgt als gepaarte Glykuronsäure durch den Harn[2]).

Pulegol.

(Vgl. S. 444.)

Die physiologische Wirkung des Pulegols ist stärker als die des Pulegons (s. d.). Pulegol bewirkt Verfettung durch chronische Wirkung auf die parenchymatösen Organe[4]).

---

[1]) Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.
[2]) Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 456 [1902].
[3]) Jakobj, Nachrichten d. königl. Gesellschaft d. Wissenschaften Göttingen **1902**, 313.
[4]) Lindemann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 356 [1899].
[5]) Falk, Therapeut. Monatshefte **4**, 448 [1890]. — Lindemann, Zieglers Beiträge **27**, 484 [1901]; Zeitschr. f. Biol. **39**, 1 [1900]; Festschrift für M. Jaffé. Braunschweig 1901. S. 434.
[6]) Martins, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **15**, 443 [1899].
[7]) The Lancet **1897**, 10. April.

Carvon = p-Menthadiën-6, 8(9)-on-2.

(Vgl. S. 459.)

Carvon ist in kleineren Dosen nicht sofort merklich physiologisch wirksam. Erst nach längerer Zeit oder in größeren Dosen verursacht es ununterbrochene Krämpfe und Betäubungszustand (subcutan bei Mäusen)[1]. Die tödliche Menge beträgt 0,5 g pro 1 kg Kaninchen[1]. Carvonatmosphäre ruft anfangs Lähmungserscheinungen bei Fröschen und Krämpfe bei Warmblütern hervor, führt dann schließlich zum Tode[2].

Unter Bildung von Oxytetrahydrocarvon erleidet das Carvon leicht eine Hydrolyse; im Organismus findet wahrscheinlich die gleiche Umwandlung statt[3]. Vom tierischen Organismus wird Carvon als gepaarte Glykuronsäure ausgeschieden[4].

Tetrahydrocarvonisoxim.

(Vgl. S. 461.)

Das Tetrahydrocarvonisoxim gehört in die Gruppe der Medullarkrampfgifte[5].

Campher = 1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanon-2.

(Vgl. S. 473.)

Auf der Haut, auf Schleimhäuten und Wunden ruft Campher örtlich leichte Reizerscheinungen hervor. Bei innerlicher Darreichung oder subcutaner Gabe erregt Campher direkt den Herzmuskel, erzeugt nicht unbedeutende Erhöhung des Blutdruckes und bewirkt bei Menschen und Säugetieren Erregungszustand des Großhirnes[6], die Zentren der Medulla oblongata und des Rückenmarkes werden rhythmisch beeinflußt[6]. Campher ruft eine belebende Wirkung auf das Sensorium hervor (Kaninchen im tiefen Paraldehydschlaf)[7]. Selbst kleine Dosen zeigen deutliche Erhöhung der Herztätigkeit (Frosch)[6]; beim normalen, gesunden Herzen wird die erregende Wirkung des Camphers bestritten[8]. Durch bedeutende Steigerung der Herztätigkeit und Beeinflussung des Zentralnervensystems nach größeren Gaben können heftige Allgemeinerscheinungen auftreten: Zuerst psychische Erregungszustände, Bewegungstrieb, Gesichtstäuschungen, vorübergehende Amblyopie, Angstanfälle, Ideenflucht, gesteigerte Reflexerregbarkeit[6], beschleunigte Atmung, vermehrte Pulsfrequenz[9], dumpfer Kopfschmerz, später Delirien, Bewußtlosigkeit, Krämpfe[6], Erlöschen der Pupillen- und Bindehautreflexe[9], Lähmungserscheinungen, Erbrechen, verlangsamter Puls, Kollaps[10]. Bei Säugetieren erfolgen zuerst motorische Reizerscheinungen im Facialisgebiet, klonische Zuckungen; die Reflexerregbarkeit bei Hunden und Katzen kann sich bis zu epileptiformen Krämpfen steigern[9], zuletzt kann Orthotonus eintreten[9]. Subcutan verabfolgt, ist Campher bei Hunden häufig ohne Wirkung[11]. Bei Tieren hat sich Blutdrucksteigerung, die nicht von der Wirkung auf das Gefäßzentrum abhängig ist, nachweisen lassen. — Nach direkter Einführung in die Blutbahn übt Campher eine vorübergehende Reizwirkung auf das Vasomotorenzentrum aus, die Hauptwirkung ist jedoch Gefäßdilatation und Blutdrucksenkung[12]. — Bei dem isolierten Schildkrötenherz unterhält Campher die Regelmäßigkeit der Schlagfolge und reguliert

[1] Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 441 [1902].
[2] Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.
[3] Rimini, Atti della R. Accad. dei Lincei di Roma [5] **10**, I, 435 [1901]. — Hildebrandt, His-Engelmanns Archiv, physiol. Abt. **1901**, 543.
[4] Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 442, 452 [1902].
[5] Jakobj, Nachrichten d. königl. Gesellschaft d. Wissenschaften Göttingen **1902**, 313.
[6] Purkinjé, Neue Breslauer Sammlung aus dem Gebiete der Heilkunde **1**, 428 [1829]. — Heubner, Archiv f. Heilkunde **9** [1870]. — Baum, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **8** [1870]. — Maki, Inaug.-Diss. Straßburg 1884.
[7] Gottlieb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **30**, 21 [1892].
[8] Alexander-Levin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 226 [1890].
[9] Sassen, Inaug.-Diss. Bern 1909.
[10] Craig, Brit. med. Journ. **1895**, 14. Sept.
[11] Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 56 [1902].
[12] Winterberg, Archiv f. d. ges. Physiol. **94**, 455 [1903].

den Rhythmus[1]); er bessert den agonalen Herzschlag (Hund)[2]) und beseitigt den Muscarinstillstand des Herzens[3]); das mit Chloralhydrat vergiftete Herz (Frosch) wird nach Anwendung von Campher regelmäßig[1])[4]). Das sog. „Herzflimmern" wird von Campher günstig (Katze) beeinflußt[5]); dieses bestritten[6]). — Bei Einführung größerer Mengen in den Magen treten Vergiftungserscheinungen auf: Erbrechen, Magenentzündung[7]), daneben auch Nierenentzündung, Eiweiß im Harn und Harnverhaltung[7]). Schwere Vergiftung wurde bei Kindern beobachtet[8]). — Durch subcutane Injektion von Campher wird zuerst Verminderung, dann Vermehrung der Leukocytenzahl hervorgerufen[9]).

Campher besitzt antiseptische Eigenschaften. Er ist ein tödliches Gift für niedere Tiere und einige Insekten (Moskitos)[10]).

Campheratmosphäre ruft beim Menschen heftiges Herzklopfen und Schwindelgefühl hervor, in der Folge zeigt sich starke tagelange Ermüdung[11]). Frösche werden durch Campherdämpfe gelähmt, bei Warmblütern treten Lähmungserscheinungen und Krämpfe auf, die zum Tode führen können[12]).

Natürlicher und synthetischer Campher weist bei Fleischfressern keine wesentlichen Unterschiede in der physiologischen Wirkung auf[13]). d-, l- und i-Campher haben auf das intakte Froschherz keinen verschiedenen Einfluß[14]). l- und i-Campher sind in ihren Wirkungen bei Kaninchen und Meerschweinchen analog[15]), sie weisen keinen Unterschied auf Blutdruck und Herz auf[16]). l-Campher ist giftiger als die d-Modifikation bei Injektionen (Kaninchen)[17]). Die Krampfwirkung und Beschleunigung der Respiration ist bei l-Campher am stärksten, schwächer bei i-, am schwächsten bei d-Campher[16]).

Natürlicher Campher schmeckt frisch und scharf, während l-Campher so gut wie geschmacklos ist[15])[17]). Die Resorption von Campher durch den Organismus scheint nicht regelmäßig zu sein. — Er wird teilweise unverändert durch die Lungen ausgeschieden. Campher, per os verabreicht, wird im Organismus oxydiert und dann mit Glykuronsäure gepaart ausgeschieden (Kaninchen)[18]). Nach Verfütterung von i-Campher wurde die Ausscheidung von l-Campherglykuronsäure beim Hunde beobachtet[19]). Bei Phlorhizindiabetes beim Hunde verhindert Campher die Ausscheidung von Zucker nicht[20]).

Monochlorcampher.

(Vgl. S. 475.)

Die Eigenschaften des Chlorcamphers sind denen des Camphers (s. d.) und des Bromcamphers (s. d.) ähnlich. Er erregt das Gehirnzentrum und ruft in größeren Dosen Konvulsionen hervor und steigert unabhängig von den Konvulsionen die Körpertemperatur.

---

[1]) Lippens, Annales de la Soc. des Sc. méd. et nat. de Bruxelles **16**, 275.

[2]) Cushny u. Edmunds, Amer. Journ. of med. Sc. (New series) **133**, 66 [1907].

[3]) Harnack u. Wittkowski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **5**, 401 [1876].

[4]) Wiedemann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **6** [1877]. — Böhme, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 346 [1905]. — Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **21**, 64 [1908].

[5]) Seligmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 333 [1905]. — Gottlieb, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **2**, 385 [1905]; **3**, 588 [1906]. — Klemperer, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **4**, 389 [1907]; Engelmanns Archiv **1907**, 545.

[6]) Winterberg, Archiv f. d. ges. Physiol. **94**, 455 [1903]; Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 182 [1906].

[7]) Reichelt, Klinisch-therap. Wochenschr. **1901**, Nr. 3, S. 78.

[8]) Marique, Journ. méd. de Bruxelles **11**, 353 [1906].

[9]) Wilkinson, Brit. med. Journ. **1896**, 26. Sept.

[10]) Celli u. Casagrandi, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [1] **26**, 13 [1899].

[11]) Eigene Beobachtung.

[12]) Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.

[13]) Sassen, Inaug.-Diss. Bern 1909.

[14]) Langgaard u. Maaß, Therapeut. Monatshefte **20**, 573 [1907]. — Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **21**, 64 [1908].

[15]) Pari, Gazzetta ospedal. **29**, 329.

[16]) Langgaard u. Maaß, Therapeut. Monatshefte **20**, 573 [1907].

[17]) Bruni, Gazzetta chimica ital. [2] **38**, 1 [1908].

[18]) Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 442 [1879].

[19]) Mayer, Biochem. Zeitschr. **9**, 439 [1908].

[20]) Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 56 [1902].

Monobromcampher.

(Vgl. S. 477.)

Monobromcampher ist im allgemeinen in den Wirkungen dem Campher identisch, aber etwas stärker, hat auch etwas mit den Eigenschaften des Borneols (s. d.) gemeinsam. Erregt direkt den Herzmuskel, verlangsamt den Puls, verursacht Dyspnoe, Zuckungen; in großen Dosen Kopfschmerz, Bewußtlosigkeit, sogar Vergiftungserscheinungen. Hebt den Muscarinstillstand des Froschherzens auf, steigert den Blutdruck bei Warmblütern, auch wenn das Gefäßnervensystem durch Chloralhydrat gelähmt ist[1]).

Monojodcampher.

(Vgl. S. 479.)

Nach Verabreichung von Monojodcampher an Kaninchen konnte irgendeine bemerkenswerte Wirkung nicht beobachtet werden[2]). Besitzt keine Campherwirkung[3]). Reizt beim Menschen die empfindlichen Schleimhäute (Augen), dagegen nicht die des Magens und des Darmes[3]). Die Verbindung zeigt keine stark antiseptischen Eigenschaften[3]). Nach innerlicher Gabe tritt sehr verspätet die Ausscheidung von Jodkalium durch den Harn auf[3]).

Dijodcampher.

(Vgl. S. 479.)

Da der Dijodcampher leicht Jod abspaltet, so wirkt er heftig reizend und ruft starke hämorrhagische Entzündung der Magenschleimhaut hervor[4]).

Aminocampher.

(Vgl. S. 480.)

Aminocampher hat die gleichen, aber schwächeren Eigenschaften wie Campher (s. d.)[5]). Er erregt direkt den Herzmuskel und wirkt curareartig, beeinflußt aber nicht den Blutdruck[5]).

Oxycampher.

(Vgl. S. 482.)

In der Wirkung ist der Oxycampher in vieler Beziehung dem Campher entgegengesetzt. Er setzt die Erregbarkeit des Atemzentrums herab[6]). Kleine Dosen rufen eine Erregung der Beschleunigungsfasern des Herzens und der Vasomotoren hervor. Er übt eine reizende Wirkung auf den Herzmuskel (Frosch) und das Zentralnervensystem (Warmblüter) aus, nach größeren Dosen treten klonische und tetanische Krämpfe auf, die zum Tode führen[7]). Oxycampher vermag keine günstige Wirkung auf das mit Chloralhydrat vergiftete Herz zu erzeugen, vielmehr findet eine Addition der toxischen Wirkungen statt[8]). — Nach Verabreichung von Oxycampher an Hund und Kaninchen wird dieser als gepaarte Glykuronsäure durch den Harn ausgeschieden[8]).

Oxymethylencampher.

Oxymethylencampher besitzt keine ausgesprochene Campherwirkung. Zeigt sich, innerlich verabreicht, wenig giftig (Hund). Subcutan appliziert, ruft er lokale Entzündungen, im Magen hämorrhagische Geschwürbildung hervor[9]). Nach Verfütterung wird Oxymethylencampher entweder unverändert oder mit Glykuronsäure gepaart ausgeschieden[9]).

---

1) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48** [1902].
2) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**, Stuttgart 1906, S, 1108.
3) Brühl u. Gottlieb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2182 [1904].
4) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2183 [1904].
5) Lewin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 235 [1892].
6) Heinz u. Manasse, Deutsche med. Wochenschr. **1897**, Nr. 41.
7) Tutran, Wratsch **1898**, Nr. 48, S. 1404.
8) Lippens, Annales de la Soc. des Sc. méd. et nat. de Bruxelles **16**, 275.
9) Brühl u. Kobert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2180 [1904].

Oxyäthylidencampher.

Typische Campherwirkung zeigt Oxyäthylidencampher; er ist ein Nerven- und Krampfgift[1]), da bei subcutanen Injektionen (Kaninchen) Krampferscheinungen auftreten und die Erregung der motorischen Nerven schneller als beim Campher selbst in Lähmung umschlägt[1]).

Oxypropylidencampher.

Trotzdem die Wirkung des Oxypropylidencamphers schwächer als die des Oxyäthylidencamphers ist, tritt auch hier noch typische Campherwirkung zutage. Diese Verbindung ist ebenfalls ein Nerven- und Krampfgift (Kaninchen)[1]).

Camphersäure.

(Vgl. S. 484.)

Die Camphersäure wirkt bei Pflanzenfressern nur in der Form als Säure, dagegen nicht, wenn sie in Form des Na-Salzes verabreicht wird[2])[3]). Sie besitzt schwach krampfartige Wirkung bei Phthisikern[2]). Auf das Froschherz wirkt sie abschwächend[4]). Subcutan, intravenös und per os verabreicht, ruft sie in Form des Na-Salzes verabreicht bei Kaninchen Diurese hervor[5]). Sie vermindert die Zahl der Leukocyten[6]) im kreisenden Blute und vermehrt die Harnsäureausscheidung[7]).

Campheroxim.

(Vgl. S. 499.)

Campheroxim wirkt lähmend auf das Herz und erzeugt Muskelstarre[8]); beim Frosch bleiben die motorischen Nervenendigungen intakt[8]).

Bornylamin.

(Vgl. S. 505.)

Bornylamin besitzt wesentlich stärkere Wirkung als Campher; es erregt direkt den Herzmuskel; die herzlähmende Wirkung tritt dann verhältnismäßig früh auf[8]). Es ruft curareartige Erscheinungen hervor, erhöht bedeutend den Blutdruck und steigert erheblich die Atemfrequenz, bei Warmblütern zeigen sich Rollkrämpfe[2]).

Camphylamin.

Kleine Dosen von Camphylamin erzeugen schwere nervöse Erscheinungen. Es wirkt bei Tieren schnell toxisch, ruft Erregung, intermittierende Krämpfe, Lähmung hervor, jedoch keine Veränderungen in den Organen.

Dicamphanazin.

Bei Hunden treten nach Verabreichung von Dicamphanazin starker Speichelfluß und epileptiforme Krämpfe auf. Bei Fröschen bringt es Paralyse, Verluste der Reflexe und Atemstillstand hervor; bei Meerschweinchen führt es zu Schlaganfällen, konvulsivischen Zuckungen, Exitus.

---

[1]) Brühl u. Gottlieb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2182 [1904].
[2]) Tryode, Archive internat. de Pharmacie et de Thérapie **18**, 393 [1908].
[3]) Lapin, Inaug.-Diss. Dorpat 1893. S. 57.
[4]) Fujitani, Archive internat. de Pharmacodynamie **16**, 273 [1906].
[5]) Přibram, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 372 [1904].
[6]) Bohland, Centralbl. f. inn. Medizin **1899**, Nr. 15.
[7]) Bohland, Münch. med. Wochenschr. **46**, 507 [1899].
[8]) Zehner, Inaug.-Diss. Marburg 1892.

Camphercarbonsäure.

(Vgl. S. 507.)

Die Camphercarbonsäure, ebenso ihr Na-Salz haben keinerlei physiologische Wirkung auf Kalt- und Warmblüter[1][2][3]. — Die Camphercarbonsäure verläßt den Organismus unverändert[1][3]. — Die Ester der Säure zeigen bei subcutaner Anwendung (Kaninchen) Campherwirkung, typische klonische Krämpfe neben Lähmungserscheinung, doch tritt der Effekt nicht immer schnell ein[3]. Am heftigsten wirkt der Amylester, schwächer der Äthyl- und Methylester[3].

Fenchon = 1, 3, 3-Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptanon-2.

(Vgl. S. 509.)

Fenchon besitzt nach innerlicher Verabreichung bei Säugetieren krampferregende Wirkung, die oft durch begleitende Narkose verdeckt wird[4]. Es steigert nicht den Blutdruck, vermindert die Pulszahl[5]. Die dem Campher ähnelnde Wirkung des Fenchons wird bestritten[5]. Fenchonatmosphäre ruft bei Fröschen Lähmungserscheinungen und Krämpfe bei Warmblütern hervor, führt aber nicht zum Tode[6]. — Im Organismus wird Fenchon zuerst zu Oxyfenchon oxydiert und wird dann als Fenchonglykuronsäure ausgeschieden[7].

Fenchonisoxim.

(Vgl. S. 511.)

Das Fenchonisoxim gehört zu der Gruppe der Medullarkrampfgifte; es verursacht klonische und tonische Krämpfe, ruft Blutdrucksteigerung und nachfolgende Lähmung des Gefäßzentrums hervor[8].

Tanaceton (Thujon) = 1-Methyl-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexanon-2.

(Vgl. S. 518.)

Geringe Dosen von Thujon rufen angenehme Excitationswirkung auf Herz und Gehirn hervor[9]. Es erregt direkt den Herzmuskel. Nach größeren Gaben erfolgen Sehstörungen, Kälte- und Hitzegefühl, Ameisenkriechen, Muskelsteifigkeit und starkes Unwohlsein[9]; durch Reizung der Gehirnkrampfzentren entstehen bei warm- und kaltblütigen Tieren Lähmungen[10]. Thujon verstärkt die gewöhnliche Epilepsie und gibt wahrscheinlich Anlaß zu der sog. Absinthepilepsie[11]. Es kann abortiv wirken[12]. Subcutan ruft es sterile Eiterungen hervor, schädigt die Schleimhaut des Magendarmkanales, kann Erbrechen und Darmentzündung bewirken; es erzeugt Degeneration der Leber[13]. Es besitzt lecithinlösende bzw. lipolytische Eigenschaften, wirkt auf das Blut hämolytisch, agglutinierend, fällend und verursacht Methämoglobinbildung[10]. Durch längere Berührung mit der Haut entstehen durch Thujon erysipelatöse Hautentzündungen[14]. Nach dem Fressen von thujonhaltigen Pflanzen, z. B. Rainfarn (Tanacetum vulgare), verenden Rinder[15]. Bei Hunden treten nach Verabreichung von

---

[1]) Lapin, Inaug.-Diss. Dorpat 1893. S. 57.

[2]) Kobert u. Levy, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1904, S. 108.

[3]) Brühl u. Gottlieb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3518 [1902].

[4]) Jakobj, Hajashi u. Szubinski, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 199 [1903].

[5]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 451 [1902].

[6]) Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.

[7]) Rimini, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**, I, 244 [1901]; Gazzetta chimica ital. [2] **39**, 186 [1909]. — Hildebrandt, Engelmanns Archiv, physiol. Abt. **1901**, 543.

[8]) Jakobj, Nachrichten d. königl. Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen **1902**, 313.

[9]) Cadéac u. Meunier, Lyon méd. **1889**, Nr. 30, 443.

[10]) Jürß, Beiträge zur Kenntnis der Wirkung einiger als Volksabortiva benutzten Pflanzen. Stuttgart 1904; Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1903, S. 142.

[11]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**. Stuttgart 1906. S. 526.

[12]) Tschirch, Zeitschr. d. allgem. österreich. Apoth.-Vereins **31**, 6 [1893].

[13]) Jürß, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1903, S. 148.

[14]) Hoffmann, Münch. med. Wochenschr. **51**, 1967 [1904].

[15]) Wessel, Berl. tierärztl. Wochenschr. **1907**, Nr. 49; Pharmaz. Centralhalle **49**, 194 [1908].

Thujon in größeren Dosen epileptiforme Krämpfe auf, Brauersche Zylinder finden sich in der Galle, Leberdegeneration, Blutungen in den Nieren, aber kein Zucker[1]). Bei Kaninchen erscheinen epileptiforme Krämpfe, Dyspnoe, Blutungen in der Magenschleimhaut, Fettdegeneration der Leber ev. auch Veränderungen in der Galle[1]). Nach subcutaner Verabreichung entstehen bei Meerschweinchen Krämpfe zentraler Natur, Erstickungsanfälle, Blutungen in der Pleura pulmonalis, in der Magenschleimhaut, gelegentlich darin auch Geschwürbildung[1]). Bei Hühnern treten nach subcutaner Gabe schwere epileptische Krämpfe auf[1]). Bei Warmblütern (Igel) erfolgt nach Injektion der Tod[10]). Reizung des Zentralnervensystems und Lähmung wurde bei Fröschen nach subcutaner Injektion beobachtet[1]), auch curareartige Wirkung[2]); letztes bestritten[1]). — Thujonatmosphäre wirkt lähmend (Frösche)[1]) und tötend auf Mäuse[2]).

Thujon hebt den Muscarinstillstand des Froschherzens auf, steigert den Blutdruck bei Warmblütern, auch wenn das Gefäßnervenzentrum durch Chloralhydrat gelähmt ist[3]); es vermindert die Pulszahl, steigert aber ihre Höhe[3])[4]).

Im tierischen Organismus (Kaninchen) unterliegt Thujon einer Hydratation und teilweisen Oxydation, dann erfolgt Paarung mit Glykuronsäure[4])[5]). Im Harn von Hunden, Kaninchen und Meerschweinchen, die Thujon erhalten haben, kann neben Thujonoxydglykuronsäure auch Eiweiß, Blut und Zylinder vorkommen[1]). Die Thujonoxydglykuronsäure ruft beim Frosch, ebenso wie das Thujon selbst, zentrale Lähmung und Schädigung der peripheren Nerven hervor[4]). Das Spaltungsprodukt der im Harne auftretenden Glykuronsäure geht im Organismus neue Paarung ein, hat aber nicht mehr die toxische Wirkung wie das Thujon.

Isothujonoxim.

(Vgl. S. 526.)

Das Isothujonoxim gehört zu der Gruppe der Medullarkrampfgifte[6]).

Umbellulon (Oreodaphnol).

(Vgl. S. 527.)

Das Umbellulon wirkt bei Fröschen lähmend auf das Zentralnervensystem[7]). Kaninchen zeigen bei subcutaner Verabfolgung kleiner Dosen tagelange Freßunlust und Eiweißausscheidung im Harn; größere Dosen, ebenfalls subcutan, verursachen anfangs Taumeln, später Schlaf, Reaktionslosigkeit gegen Reize, dann Tod[7]). Umbellulon ruft Hämolyse hervor[7]). Die Verbindung besitzt einen intensiven Geruch, der zu Tränen reizt und Kopfschmerzen verursacht[8]).

Caron = 3, 7, 7-Trimethylbicyclo-[0, 1, 4]-heptanon-2.

(Vgl. S. 529.)

Im tierischen Organismus wird Caron zu Oxytetrahydrocaron oxydiert und dann mit Glykuronsäure gepaart ausgeschieden[9]). Es ist bei Tierversuchen nicht sehr aktiv[9]).

Suberonisoxim.

Das Suberonisoxim ruft klonische und tonische Krämpfe hervor, die meist partiell beschränkt sind. Eine Curarewirkung ist dabei auch ziemlich deutlich hervortretend[6]).

---

[1]) Jürß, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, Okt. 1903, S. 147.
[2]) Matzel, Inaug.-Diss. Halle 1905.
[3]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 451 [1902].
[4]) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 110 [1900].
[5]) Fromm u. Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 594 [1901]. — Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 453 [1903].
[6]) Jakobj, Nachrichten d. königl. Gesellschaft d. Wissenschaften, Göttingen **1902**, 313.
[7]) Kobert, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, April 1909, S. 118.
[8]) Heany, Amer. Journ. of Pharmacy **47**, 105 [1875]; Pharmaceutical Journ. [3] **5**, 791 [1875]. — Stillmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 630 [1880]. — Power u. Leß, Journ. Chem. Soc. **85**, 629 [1904].
[9]) Rimini, Atti della R. Accad. dei Lincei di Roma [5] **10**, I, 435 [1901].

Ätherische Öle.

Von

R. Leimbach-Heidelberg.

Einleitung.

Eine Umgrenzung des Begriffes „Ätherische Öle" muß Schwierigkeiten machen. Man wird darunter zunächst die meist flüssigen und mehr oder minder flüchtigen pflanzlichen Stoffwechselprodukte verstehen wollen, welche entweder in besonderen Zellen des Pflanzenkörpers, als für den eigentlichen Lebensprozeß wertlos geworden, abgeschieden wurden oder von der Pflanze und je nach ihrer Natur oder den klimatischen Verhältnissen, den Witterungs- und Lichtbedingungen, wechselnden Mengen direkt ausgeatmet werden. In einem Falle können sie dann etwa noch der Abwehr lästiger Tiere, wie Insekten, Schnecken, Weidetieren dienen oder sie halten den Pflanzenkörper mit aufrecht, ohne ihn starr werden zu lassen; im anderen Falle können sie wohl Tiere zu den Pflanzen locken, welche als Keimüberträger auf andere Pflanzen ihnen wertvolle Dienste leisten. Aus Untersuchungen der jüngsten Zeit[1]) wissen wir auch, daß zahlreiche ätherische Öle eine nicht unwichtige Rolle zur Zeit der Befruchtungsvorgänge zu spielen scheinen, daß sie durch die Pflanze unter gewissen Veränderungen ihrer Zusammensetzung hindurchwandern.

---

[1]) Im nachfolgenden sind die wichtigeren pflanzenphysiologischen Arbeiten der letzten 5 Jahre angeführt:

Guignard, Bulletin des Sc. pharmacol. **13**, 603 [1906].
Dunstan u. Henry, Annales de Chim. et de Phys. **10**, 118 [1907].
Berichte der Firma Roure - Bertrand fils Grasse **1907**, I, 6; II, 3; **1908**, I, 3.
Charabot u. Laloue, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **1**, 280, 640, 1032 [1907]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 808 [1907].
Greshoff, Pharm. Weekblad **1908**, 770.
Charabot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 144 [1908].
Tunmann, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **18**, 491 [1908].
De Jong, Teysmannia 1909.
Austerweil, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1197 [1909].
Guignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 91 [1909].
Mirande, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 140, 829 [1909].
Goris u. Ducher, Bulletin des Sc. pharmacol. **13**, 536 [1906].
Goris u. Mascré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 947 [1909].
Hudson u. Paine, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1242 [1909].
Ciamician u. Ravenna, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei Roma [5] **18**, II, 549 [1910]; **20**, I, 392 [1911].
Van Itallie, Archiv d. Pharmazie **248**, 251 [1910].
Heckel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 128 [1910]; **152**, 1825 [1911].
Pougnet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 566 [1910]; **152**, 1148 [1911].
Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1066 [1910].
Curtius u. Franzen, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch., 20. Abhandlg. **1910**; nach Pharmaz. Ztg. **55**, 804 [1910].
Greshoff, Pharm. Weekblad **47**, 146, 170, 193 [1910].
Fickenday, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 2167 [1910].
Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **20**, 599 [1910].
Jorissen, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1910**, 224.
Berichte der Firma Roure - Bertrand fils Grasse **1911**, I, 36.
Sack, Pharm. Weekblad **48**, Nr. 13; **48**, 775 [1911].

Es ist nicht möglich, die Ölzellen zu entleeren, ohne auch andere störende Beimengungen mit in das Öl zu bekommen. Man ist auf einen mehr oder minder rohen Eingriff in die meist mikroskopisch kleinen Zellen angewiesen und muß damit rechnen, daß auch die Nachbarzellen ihren nichtöligen Inhalt gleichzeitig entleeren und mit dem Öle mischen, selbst für den Fall, daß das Öl in der Pflanze selbst schon völlig isoliert ist. Doch kommt es auch vor, daß schon in dem Öl der Ölzellen Stoffe gelöst sind, welche infolge ihrer Nichtflüchtigkeit sicher keinen Anspruch erheben können, als Bestandteile eigentlicher ätherischer Öle zu gelten. Es sei z. B. an das Kolophonium erinnert, daß neben dem ätherischen Öl einen sehr gewichtigen Bestandteil des Balsams zahlreicher Kryptogamen ausmacht.

So erscheint es denn begreiflich, daß man auf eine Definition des ätherischen Öles, wie es in der Pflanze vorliegt, überhaupt verzichtete, zumal sich die Notwendigkeit einer Definition weniger aus wissenschaftlichen als aus kommerziellen Gründen ableitete, und den Begriff „Ätherische Öle" an eine bestimmte Gewinnungsweise anschloß, in der Hoffnung, damit auch das wahre Öl der Pflanze nach Möglichkeit gut zu charakterisieren.

Am besten den berechtigten Forderungen angepaßt erscheint die Gewinnungsweise der Öle aus den Schalen der Agrumenfrüchte: Citronen, Pomeranzen, Bergamotten. Doch ist sie auf diese Öle beschränkt. Man reißt meist mit einem geeigneten Instrument die großen und dicht aneinander gelagerten Ölzellen der Schalen auf und preßt sie gegen einen Schwamm, der das Öl bereitwillig aufsaugt. Dieser Ölgewinnungsweise am nächsten käme die Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln. Auch hierbei erleiden selbst sehr empfindliche Pflanzenöle keine nennenswerten Veränderungen und in der Tat werden einige sehr wertvolle Blütenöle auf diese Weise gewonnen. Als Extraktionsmittel benützt man Kohlenwasserstoffe der Methan- und Benzolreihe, wie Petroläther, Ligroin, Benzin, Paraffin und Benzol, oder sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohol, Äther, Aceton, Fette, aber auch Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Doch werden einesteils durch diese Mittel auch solche Stoffe dem Pflanzenkörper entzogen, welche mit dem ätherischen Öl nichts zu tun haben, andererseits bedeutet diese Extraktion im gewissen Sinne auch eine Verunreinigung des ätherischen Öles der Pflanze durch das Lösungsmittel, und man muß meist sehr unbequeme und dem Charakter des Öles doch wieder schädliche Wege gehen, um aus den Lösungen und Pomaden, wie die Fett-, Vaselin- und Paraffinextrakte auch heißen, das Öl als solches wieder zu gewinnen. Nur dem ersten Mangel konnte man in einzelnen besonders geeigneten Fällen, wie bei Jasmin, Reseda, Jonquillen, Maiglöckchen, Tuberosen, dadurch begegnen, daß man die frisch gepfückten Blüten nicht mehr mit dem Fett erwärmte, sondern nur zwischen 2 Glasplatten luftdicht einschloß, von denen die eine mit einer dünnen Schicht Fett bestrichen war. Die Blüten leben noch ca. 1—3 Tage und atmen während dieser Zeit auch immer noch neugebildetes Öl aus; anders als Veilchen-, Akazien-, Orangen- und Rosenblüten, bei denen sich die Erzeugung von Duftstoff nur langsam vollzieht, während die Hauptmasse des zu gewinnenden Öles schon in fertigem Zustand in den Ölzellen abgeschieden ist.

Für die weit überwiegende Mehrzahl der ätherischen Öle kann aber die Extraktion in jeder Form, abgesehen davon, daß sie viel zu teuer wäre, deshalb nicht in Betracht kommen, weil sie sich nur da anwenden läßt, wo zarte Pflanzenteile das Ausatmen des Duftstoffes oder die völlige Durchdringung mit dem Extraktionsmittel gestatten. Mehr holzartige Pflanzenteile werden, auch wenn sie nach Möglichkeit zerkleinert werden, niemals eine Erschöpfung des Ölgehaltes durch einfache Extraktion gestatten. Außer den angeführten Blütenölen und den Schalenölen der Agrumenfrüchte werden denn auch in der Tat fast alle ätherischen Öle praktisch durch Wasserdampfdestillation gewonnen. In primitivem Betrieb bringt man das möglichst zerkleinerte Destillationsmaterial zusammen mit nach Bedarf immer erneuertem Wasser in einen meist kupfernen Kessel und entzündet direkt darunter ein Feuer. Die Dämpfe des Wassers sättigen sich dann mit dem meist höhersiedenden flüchtigen Öl und reißen es mit sich in eine luftdicht mit dem Heizkessel verbundene Kühlanlage, oft nichts weiter als ein einfaches Wasserfaß, durch welches das Dampfrohr hindurchgeht. In Deutschland und überall da, wo man sich dem Fortschritt nicht verschlossen hat, verzichtet man aber bei der Gewinnung der ätherischen Öle im rationell geleiteten Betrieb auf direktes Feuer. Vielmehr heizt man da heute überall die Destillationsblasen mit Dampf, den man in besonderen Kesseln, möglichst mit einer Spannung von 3—5 Atmosphären, gewinnt und nun entweder direkt oder in einem sog. doppelten Boden von dem Destillationsmaterial getrennt, zur Verflüchtigung des Öles benutzt. Bei der letzteren sog. indirekten Destillation, wo der Dampf also lediglich als Heizmittel dient, muß man das ölhaltige zerkleinerte Pflanzenmaterial mit Wasser ansetzen, bei der direkten Destillation, wo

der Dampf nicht nur Heizmittel ist, sondern auch als Träger des Öles in Betracht kommen muß, kann man auch „trocken“ destillieren, d. h. ohne besonderen Wasserzusatz. Die Kühlvorrichtungen und alles andere ist natürlich in einem modernen Betrieb auch entsprechend vervollkommnet.

Angesichts dieser praktisch fast ausschließlich in Betracht kommenden Gewinnungsweise ist dann auch praktisch der Begriff der ätherischen Öle gegeben: „Ätherische Öle ist der Inbegriff alles dessen, was bei der Wasserdampfdestillation eines Pflanzenkörpers mit dem Wasserdampf in die Kühlvorlage übergeht.“ Wir bleiben uns dabei bewußt, daß wir dem Begriff in gewissem Sinne Gewalt angetan haben, daß wir gelegentlich Ausnahmen gestatten müssen, aber auch Erweiterungen zulassen dürfen. Die Ausnahmen sind oben gegeben bei den Blütenölen und den Schalenölen der Agrumenfrüchte, deren Bestandteile ja auch fast durchweg mit Wasserdämpfen flüchtig sind, wiewohl sie Zersetzung erleiden; eine Erweiterung ist gegeben bei Ölen wie Bittermandelöl und Senföl, wo das Öl oder wenigstens wichtige Bestandteile desselben im Pflanzenkörper erst bei der Digestion mit Wasser aus Glucosiden und ähnlichen Verbindungen durch Fermentwirkung abgespalten werden müssen, ehe sie mit Wasserdampf destilliert werden können. Ausdrücklich bemerkt sei, daß wir Kienöle, welche durch trockene Destillation des Holzes einiger Pinusarten auf direktem Feuer gewonnen werden, nicht unter die ätherischen Öle zu rechnen pflegen, obwohl ihre Bestandteile, meist nur d-Pinen, d-Sylvestren und Dipenten, mit Wasserdampf flüchtig sind. Ihre Gewinnungsweise bedeutet aber denn doch eine zu weitgehende Veränderung des ursprünglichen Pflanzenöles.

Ätherische Öle sind fast immer Gemische chemischer Individuen aus dem Bereich der organischen Chemie in stets, wenn auch innerhalb gewisser Grenzen, wechselnden Mengen. Charakteristisch für fast alle ätherischen Öle ist ihr Gehalt an Terpenen oder Terpenderivaten; doch kommen auch zahlreiche andere organische Verbindungen in ihnen vor. Besonders wertvoll sind in der Regel die sauerstoffhaltigen Körper, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säureester, und von besonderer Bedeutung sind stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen. Auf eine Aufzählung kann hier verzichtet werden, weil sie bei den einzelnen Ölen genannt sind. Die quantitative Bestimmung besonders wichtiger Bestandteile ist weiter unten mitgeteilt.

Die Erforschung der Zusammensetzung der ätherischen Öle steht in engem Zusammenhang mit der Geschichte der organischen Chemie überhaupt, ist also im wesentlichen noch sehr jungen Ursprungs. Die Gewinnung der ätherischen Öle durch Destillation geht ja wahrscheinlich bis in die Zeiten der Inder und Babylonier zurück; die Ayur Vedas der Sanskritliteratur nennen unter den Destillaten schon Rosenöl, Schönus- und Kalmusöl, auch haben die Japaner schon eine sehr alte Pfefferminzkultur; Dioscorides und Plinius befassen sich in ihren Berichten mit der Gewinnung ätherischer Öle; Synesios von Ptolemäos im 4. Jahrhundert n. Chr., Aëtius von Amida im 6. Jahrhundert und Mesuë, ein Schüler Gebers, schreiben davon; man theoretisiert und man praktiziert reichlich mit den ätherischen Ölen im Mittelalter und bis spät ins 18. Jahrhundert. Richtig untersucht hat man die Öle aber erst, als Lavoisierscher Geist die Chemie neu belebte. Kind, Thenard, Labilliardière, Berzelius, Dumas, Liebig und Wöhler beteiligen sich nun an den Arbeiten auf diesem Gebiet. 1873 stellt Kekulé nach Untersuchungen von Barbier, Oppenheim und sich selbst die erste Terpenformel auf, Bouchardat polymerisiert 1875 das Isopren zu Dipenten, Tilden charakterisiert das Pinen mittels seiner Nitrosoverbindung, 1884 aber setzten Wallachs systematische Untersuchungen ein und bringen die wissenschaftliche Forschung wie die Industrie der ätherischen Öle überraschend vorwärts, v. Bayer arbeitet an der Aufklärung der Konstitution der Terpene und Tiemann und Semmler nehmen vor allem die Untersuchung der sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle in Angriff. Alle für uns wichtigen Einzelforschungen sowie die Namen derer, welche sich sonst noch bis in unsere Tage um die nicht gerade leichte wissenschaftliche Aufklärung der ätherischen Öle verdient gemacht haben, finden sich in den ausführlichen Literaturangaben bei den Ölen selbst. Die Spezialuntersuchungen der in den ätherischen Ölen vorkommenden chemischen Individuen konnten freilich nur insoweit berücksichtigt werden, als sie für die Erforschung der Zusammensetzung und des Charakters der Öle selbst fruchtbringend waren. Desgleichen ist auch auf die Einzelheiten der wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden im folgenden nicht eingegangen.

Ihre Hauptverwendung finden die ätherischen Öle wohl als Geruchskorrigens. Einige, wie Terpentinöl, dienen als Lösungsmittel, andere, wie Nelkenöl, wirken desinfizierend. Mentholhaltige Öle bringen Erleichterung bei Erkältungen, Sandelholzöl gilt als Mittel gegen

Geschlechtskrankheiten usw. Auch alles hier Erwähnenswerte wird sich bei den einzelnen Ölen finden oder ist in den Literaturangaben eingeschlossen[1]). Es sei aber ausdrücklich gesagt, daß die Mehrzahl der aufgeführten Öle noch keine gewerbliche oder sonstige Verwendung gefunden haben.

---

[1]) Im nachfolgenden sind die neueren pharmakologisch-physiologischen Arbeiten zusammengestellt:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, II, 155—163.
Kobert, Pharm. Post **40**, 627 [1907]. Über antiseptische Wirkung.
Langgaard u. Maaß, Therap. Monatshefte **20**, 573 [1907]. Wirkung von Campher auf das Herz.
Zwaardemakers, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1908**, 51.
Verschaffelt, Chem. Weekblad **1908**, Nr. 25, 1.
Bruni, Gazzetta chimica ital. [II] **38**, 1 [1908].
Rimini u. Delitala, Arch. di Farmacol. e Terapeutica **14**, 295 [1908].
Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **21**, 64 [1908]; **23**, 86 [1909].
Jürß, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 159.
Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907]; **93**, 1653 [1908].
Dale, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 563 [1908].
Nagelschmidt, Therapeut. Monatshefte **22**, 520 [1908].
Ellinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**. Suppl. Schmiedeberg-Festschr. S. 150.
Schwenkenbecher, Münch. med. Wochenschr. **1908**, Nr. 28.
Kobert, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 118.
Guillaumin, Diss. Paris 1909.
Bagshawe, Third Bulletin of the Sleeping Sickness Bureau. Vgl. The Lancet vom 6. März 1909.
Soltmann, Therapie d. Gegenwart, März **1904**.
Winterseel, Inaug.-Diss. Med. Fak. Bonn 1908.
Pharm. Journ. **82**, 749 [1909].
La Parfumerie moderne **2**, 50 [1909].
Lutz u. Oudin, Bulletin des Sc. pharmacol. **16**, 68 [1909].
Rosenthaler, Biochem. Zeitschr. **1908**, 238.
Mayer, Biochem. Zeitschr. **1908**, 439.
Rimini, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 186, 196 [1909].
Piot, Journ. de la Parfumerie et Savonnerie **22**, 234 [1909].
Chevalier, Bulletin des Sc. pharmacol. **68**, 738 [1910].
Chevalier, Compt. rend. des Séances de la Soc. de Biol. **68**, 306 [1901].
Gilmour, Pharm. Journ. **84**, 644 [1910].
Zickgraf, Münch. med. Wochenschr. **57**, 1070 [1910].
Berliner, Berl. klin. Wochenschr. **1910**, 96.
Sassen, Inaug.-Diss der veter.-med. Fak. Bern 1909.
Neumann, Therapeut. Monatshefte **24**, 325 [1910].
Lutz u. Oudin, Bulletin des Sc. pharmacol. **16**, 68 [1909].
Barker, Brit. med. Journ. 16. April **1910**.
Lutz, Bulletin des Sc. pharmacol. **17**, 7, 209 [1910].
Chevalier, Bulletin des Sc. pharmacol. **17**, 128 [1910].
Knorr, Med. Klin. **1910**, 669.
Sons Lescher-Webb Ltd. Analytical Notes **1910**. Jan. 1911.
Milke, Monatsschr. f. prakt. Dermatol. **50**, Nr. 5 [1911].
Pharm. Journ. **85**, 350 [1910].
Brimont, Presse médicale **1910**, 800; Apoth.-Ztg. **25**, 850 [1910].
Geinitz, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 197.
Brüning, Archiv f. Schiffs- u. Tropenhygiene **14**, 733 [1910].
Martindale, Perf. and Essent. Oil Record **1**, 266 [1910].
Hämäläinen, Skand. Archiv f. Physiol. **24**, 1 [1910].
Houdard, Presse médicale **1910**, 80; Apoth.-Ztg. **25**, 850 [1910].
Schmidt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 412 [1910].
Thoms, Chem.-Ztg. **34**, 1279 [1910].
Foggie, Brit. med. Journ. **1911**, 359.
Rallier du Batay, nach: Der Kinderarzt **22**, 149 [1911].
Pharm. Journ. **86**, 368 [1911].
Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 1066 [1910]; **153**, 56 [1911].
Prieß, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **21**, 267 [1911].
Gardner u. Symes, Biochem. Journ. **5**, 390 [1910].
Münch. med. Wochenschr. **1910**, 26.
Knick u. Pringsheim, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **101**, 137 [1910].
Landis u. Hartz, Centralbl. f. d. ges. Therapie **1910**, Nr. 8.
Salant, Journ. of Pharmacol. and experim. Therapeutics **2**, 391 [1911].

Bei der großen Zahl der ätherischen Öle und angesichts der zahlreichen Möglichkeiten, durch die das meist sehr empfindliche Öl verdorben werden kann, bis es aus dem Pflanzenkörper in die Hand des Verbrauchers gelangt, ist es von besonderer Bedeutung, daß man auf leichte und möglichst sichere Art seine Identität mit einem bekannten guten Muster feststellen kann. Das Öl kann schlecht destilliert worden sein, es kann schlecht aufbewahrt worden sein, Licht und Luft haben es angegriffen, vielleicht hat es auch seine Umhüllung angegriffen, es kann absichtlich mit fremden Zusätzen versehen worden sein. Das alles soll eine verhältnismäßig einfache Untersuchung erkennen lassen. An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß die später mitgeteilten Eigenschaften der ätherischen Öle nichts zu tun haben mit den teilweise sehr bureaukratischen Forderungen der Pharmakopöen. Vielmehr sind auch selten vorkommende Grenzwerte mitgeteilt, wenn sie aus einwandfreier Quelle kommen.

Außer der Farbe, dem Geruch und Geschmack, die aber selten zu mehr als einer ganz rohen Prüfung hinreichen, bestimmt man das spez. Gewicht, die Löslichkeit, den Winkel der optischen Drehung und die optische Brechung. Bisweilen dient auch der Erstarrungspunkt und der Siedepunkt des Öles in einheitlichem Siedegefäß zur erwünschten Charakterisierung. Für die Beurteilung eines Öles aus seinem spez. Gewicht mag darauf hingewiesen sein, daß olefinische Terpene $C_{10}H_{16}$, wie Myrcen, das spez. Gewicht ca. 0,800 haben; bei monocyclischen Terpenen, wie Limonen, Phellandren und Terpinen, erhöht sich die Dichte auf 0,845, das bicyclische Pinen hat das spez. Gewicht 0,858, das Terpinolen mit der semicyclischen Bindung vom Kern nach der Seitenkette das spez. Gewicht 0,855. Ähnlich steigt von Geraniol zum cyclischen Terpineol das spez. Gewicht von 0,884 auf 0,935 und unter den Camphern haben die mit einem spez. Gewicht kleiner als 0,895 kettenförmiges, alle anderen ein cyclisches Kohlenstoffskelett. Benzolderivate haben meist ein spez. Gewicht höher als 1, je mehr Wasserstoff sich im Kern an Stelle der doppelten Bindung anlagert, um so leichter wird der Körper. Tetrahydrolimonen hat das spez. Gewicht 0,79. Verwandelt sich ein Keton oder Aldehyd in den entsprechenden Alkohol, desgleichen der Alkohol in die Säure, so erhöht sich das spez. Gewicht; verestert sich die Säure, so nimmt das spez. Gewicht wieder ab. In alten Ölen finden sich häufig Polymerisations- und Oxydationsprodukte, welche das spez. Gewicht erhöht haben.

Ähnlich wie das spez. Gewicht läßt auch die Löslichkeit des Öles in konz. oder mit Wasser verdünntem Alkohol ein ungefähres Urteil über die Zusammensetzung zu. Die Lösungsfähigkeit des Alkohols ist am ausgeprägtesten gegenüber sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, vor allem gegenüber denen mit dominierendem Sauerstoff und niedrig molekularem Kohlenwasserstoffrest. Reine Kohlenwasserstoffe aber löst er meist sehr schlecht und scheidet sie selbst auf nur geringen Wasserzusatz rasch wieder ab.

Der Zusammenhang von Lichtbrechung und Zusammensetzung des Öles stellt bis jetzt noch kein einfaches Mittel dar, um auch nur zur ungefähren Analyse der Öle erfolgreich benützt werden zu können. Immerhin sind für eine Reihe von Ölen die Brechungsexponenten ermittelt und können beim Vergleich der Öle herangezogen werden. Insbesondere gilt das auch für die Brechungsexponenten der Fraktionen, welche in der Regel ziemlich konstante Differenzen aufweisen[1]).

Dasselbe ist über das optische Drehungsvermögen zu sagen. Für viele Öle ist das eine unentbehrliche, wertvolle Konstante und läßt z. B. bei sizilischen Citronenölen sogar weitgehende, wiewohl rein empirische Schlüsse auf den Ort der Herkunft des Öles zu. Ein Winkel der optischen Drehung des polarisierten Natriumlichtes $[\alpha]_D = +59$ bis $+61°$ weist auf die Gegend von Messina und Umgegend, Nizza di Sicilia und den Westen Siziliens; $[\alpha]_D = +61$ bis $+63°$ weist nach S. Teresa di Riva, Scaletta, S. Lucia, Patti, S. Agata, S. Stefano und der Nachbarschaft von Acireale, $[\alpha]_D = +63$ bis $+64°$ nach Catania, Giarre, Giardini, Acireale, Leutini; $[\alpha]_D = +64$ bis $+67°$ nach Barcellona und Siracusa. Immerhin kommen auch hier infolge von besonderen Witterungsverhältnissen Anomalien vor.

Den Erstarrungspunkt eines Öles findet man zweckmäßig in dem bekannten Beckmannschen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung. Man unterkühlt das Öl möglichst stark und veranlaßt es dann durch Kratzen und Rühren mit einem hineingesteckten Thermometer oder durch Einimpfen eines Krystalls

[1]) Hiltner, Journ. of Ind. and Eng. Chem. **1**, 798 [1909]. — Harvey u. Wilkie, Chemist and Druggist **76**, 442 [1910]. — Parry, Perf. and Essent. Oil Record **1**, 147 [1910]; Chemist and Druggist **77**, 314 [1910]. — Umney, Perf. and Essent. Oil Record **1**, 85 [1910]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 152.

zur plötzlichen Krystallisation. Die Temperatur, bis zu der das Thermometer dann steigt, ist der Erstarrungspunkt des Öles und ist ein wichtiges Charakteristicum für Anisöl, Sternanis-, Fenchel- und Rautenöl.

Bei der Bestimmung der Siedetemperatur hat als Verabredung zu gelten, daß das Thermometer des Siedegefäßes in der ganzen Länge des Quecksilberfadens vom Dampf umspült ist und bei der Destillation höchstens alle Sekunden ein Tropfen fällt.

Für eine einigermaßen ausreichende Charakterisierung der ätherischen Öle sind in einer Reihe von Fällen auch einige chemische Konstante nötig, so besonders die sog. Säurezahl und die Esterzahl[1]). Die Verseifungszahl ist die Summe aus Ester- und Säurezahl.

Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramm KOH notwendig sind, um freie Säure aus 1 g Öl zu neutralisieren. Zu ihrer Bestimmung löst man 1,5—2 g Öl in säurefreiem, starkem Alkohol und titriert mit $^1/_2$-normaler Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator. Dieselbe Lösung benützt man zur Bestimmung der Esterzahl, die angibt, wie viel Milligramm KOH man braucht, um die in 1 g Öl verestert gewesene Säure zu neutralisieren. Man versetzt die Lösung mit ca. 20 ccm $^1/_2$-normaler Lauge und kocht sie 1 Stunde lang zur Verseifung der Ester. Die unverbrauchte Lauge titriert man zurück. Die Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, hat Tabellen ausarbeiten lassen, welche die etwas umständliche Berechnung der Säure- und Esterzahlen aus den Titrierdaten abnehmen und auch direkt den wahrscheinlichen Gehalt an verestert gewesenem Alkohol angeben.

Neben der Bestimmung der Esterzahl und damit des Gehaltes an verestertem Alkohol ist oft auch die Bestimmung der Menge freien Alkohols im Öl[2]) von größter Bedeutung für seine Charakterisierung und Bewertung. Man erhitzt 10 g Öl mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g essigsaurem Natron ca. 1 Stunde, bei Citronellöl 2 Stunden auf dem Sandbade zu gleichmäßigem Sieden, fügt dann etwas Wasser hinzu und erwärmt unter öfterem Umschütteln noch $^1/_4$ Stunde weiter auf dem Wasserbade. Der freie Alkohol des Öles ist damit in Acetat und das überschüssige Essigsäureanhydrid in Hydrat verwandelt. Nun wäscht man das Öl mit Kochsalzlösung bis zur neutralen Reaktion und bestimmt erneut die Verseifungszahl, aus dieser aber den Gesamtalkoholgehalt. Auch diese Berechnung wird durch eine Tabelle der Firma Schimmel & Co. erleichtert. Für Borneol, Isoborneol, Geraniol, Menthol und Santalol gibt diese Methode gute Resultate, für die tertiären Alkohole Linalool und Terpineol erhält man nie genaue und nur unter denselben Bedingungen wenigstens vergleichsweise benutzbare Daten. Citronellol aber weist man besser als durch Acetylierung durch Überführen in den Ameisensäureester nach, der sich bei ihm in einstündigem Kochen mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure (spez. Gewicht 1,226 bei 15°) leicht bildet, während die anderen Terpenalkohole unter dieser Bedingung nicht verestert werden[3]).

Die Mengen Zimtaldehyd und Citral in einem ätherischen Öle ermittelt man rasch, indem man 10 ccm des Öles in einem 100-ccm-Kölbchen mit ziemlich engem, aber langem, graduiertem Halse unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad mit immer mehr Natriumbisulfitlösung schüttelt. Alles, was sich hierbei löst, ist Aldehyd[4]). Auch Benzaldehyd, Anisaldehyd und Phenylacetaldehyd lassen sich so quantitativ bestimmen.

Etwas niedrigere Werte für Zimtaldehyd und Citral erhält man mit der sog. Sulfitmethode, weil sie begleitende Aldehyde nicht mitbindet. Man versetzt 5 ccm Öl in einem Kölbchen wie oben mit einer frischen 40proz. Lösung von neutralem Natriumsulfit und erwärmt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad. Das bei der Reaktion freiwerdende

---

[1]) Kremel, Pharmaz. Post **21**, 789, 821 [1888]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 16. — Helbing, Helbings Pharmacological Record Nr. 30, S. 4. — Helbing u. Passmore, Chemist and Druggist **47**, 585 [1895]. — Henriques, Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 399.

[2]) Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 38; **1894**, II, 65; **1896**, II, 34; **1901**, I, 50; **1904**, II, 133; **1907**, I, 127; **1909**, I, 32; **1910**, I, 155; **1911** I, 43. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [II] **49**, 189 [1894]. — Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (New York) **12**, 162 [1894]; Archiv d. Pharmazie **232**, 653 [1894]. — Boulez, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **1**, 117 [1907]. — Verley u. Bölsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3354 [1901]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 584, 963, 1161, 2014 [1909].

[3]) Walbaum u. Stephan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2307 [1900]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1901**, I, 50; **1910**, I, 156. — Ein Verfahren zur Bestimmung von Hydroxylverbindung ist auch auf ihr Verhalten zu magnesiumorganischen Verbindungen gegründet worden. Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3912 [1902]. — Hibbert u. Sudborough, Proc. Chem. Soc. **19**, 285 [1903]. — Zerewitinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2023 [1907].

[4]) Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 12.

NaOH aber neutralisiert man unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit 1 : 5 verdünnter Essigsäure, bis auch bei weiterem Na_2SO_3-Zusatz keine Rötung mehr eintritt[1]). Auch hierbei ist alles, was sich löst, Aldehyd. Diese Methode hat besonderen Wert, weil sie sich mit Erfolg auf die Bestimmung auch von Carvon und Pulegon anwenden läßt. Zur genauen Bestimmung kleiner Mengen Zimtaldehyd führt man ihn am besten in sein Semioxamazon über[2]); kleine Mengen Benzaldehyd bestimmt man als Phenylhydrazon[3]); für Citral im Citronenöl erhält man regelmäßig um etwa 10% zu niedrige Werte, wenn man das Citronenöl mit alkoholischer $^1/_2$-normaler Hydroxylaminchlorhydratlösung, alkoholischer Normalkalilauge und starkem, reinem Alkohol $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler kocht und nun in besonderer Weise das nicht an den Aldehyd gebundene Hydroxylamin zurücktitriert[4]). Vanillin kann man in seiner Verbindung mit β-Naphthylhydrazin oder p-Bromphenylhydrazin bestimmen[5]). Citronellal acetyliert man direkt zu Isopulegolacetat[6]). Etwas umständlicher reduziert man Menthon mit Natrium und Alkohol erst zu Menthol, acetyliert dann dieses in der bekannten Weise und verseift den Ester im Öl quantitativ[7]).

Unter den Phenolen bestimmt man Thymol und Carvacrol am einfachsten durch Ausschütteln mit 5proz., Eugenol mit 3proz. Natronlauge[8]). Von den anderen Methoden der Phenolbestimmung ist am bekanntesten wohl noch die Bestimmung des Eugenols als Benzoylverbindung[9]).

Als Methylzahl bezeichnet man die Zahl, die angibt, wie viel Milligramm Methyl aus den Methoxylverbindungen von 1 g Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abgespalten werden. Äthyl-, Propyl- und Isopropyl denkt man sich dabei durch Methyl ersetzt[10]).

---

[1]) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3317 [1898]. — Sadtler, Amer. Journ. of Pharmacy **76**, 84 [1904]; Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1321 [1905]. — Burgess, The Analyst **29**, 78 [1904]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 105; **1909**, II, 153. — De Jong, Zeitschrift Teysmannia **19**, 1. Lfg. — Bloch, Bulletin des Sc. pharmacol. **15**, 72 [1908].

[2]) Kerp u. Unger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 585 [1897]. — Hanuš, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **6**, 817 [1903]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 16.

[3]) Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **23**, 60 [1906]. — Weitere Methoden der Benzaldehydbestimmung vgl. Woodman u. Lyford, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1607 [1908]. — Denis u. Dunbar, Journ. Ind. and Eng. Chem. **1909**, 256.

[4]) Walther, Pharm. Centralhalle **40**, 621 [1899]; **41**, 614 [1900]. — Bennett, The Analyst **34**, 14 [1909]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, II, 154. — Weiteres über Citralbestimmung vgl.: Walther, Pharm. Centralbl. **40**, 621 [1899]; **41**, 614 [1900]. — Romeo, Un nuovo metodo di determinazione anontitativa del citral. Messina 1905. — Mac Kay Chace, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1472 [1906]. — Brooks, Amer. Parfumer **3**, 24 [1908]. — Bruylants, Annales de Pharm. **14**, 105 [1908], siehe gute photometrische Methode! — Bennett, The Analyst **34**, 14 [1909].

[5]) Hanuš, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **3**, 531, 657 [1900]. — Winton u. Bailey, Pharm. Journ. **75**, 476 [1905].

[6]) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 584, 963, 1161, 2014 [1909]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, I, 156. — Vgl. auch Bruylants, Bulletin de l'Acad roy. de Belg. (Cl. des Sciences) **1907**, 217, 955; Annales de Pharm. **13**, 321 [1907].

[7]) Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (New York) **12**, 162 [1894]. — Beckmann, Journ. f. prakt. Chemie [II] **55**, 18 [1897]. Für sonstige Versuche zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen vgl. auch: Benedikt u. Strache, Monatshefte f. Chemie **14**, 270 [1893]. — Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 76 [1896]. — Alden u. Nolte, Pharm. Archives **2**, 81 [1899]. — Kremers, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 16 [1901]. — Walter, Chem.-Ztg, Rep. **23**, 264 [1899]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 48; **1906**, II, 105. — Smith, Chem. News **93**, 83 [1906]. — Rother, Inaug.-Diss. Dresden 1907. — Woodman u. Lyford, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1607 [1908]. — Denis u. Dunbar, Journ. Ind. and Eng. Chem. **1909**, 256.

[8]) Hager, Fischer u. Hartwich, Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich. 3. Ausg. 1892. 1. Aufl. **2**, 377. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, I, 126. — Andere Verfahren der Phenolbestimmung vgl.: Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2753 [1890]. — Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 221 [1896]. — Schryver, Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 553 [1899]. — Verley u. Bölsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3354 [1901]. — Hesse, Chem. Zeitschr. **2**, 434 [1903]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, II, 133.

[9]) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1**, 278 [1891]; Archiv d. Pharmazie **241**, 592 [1903].

[10]) Benedikt u. Grüßner, Chem.-Ztg. **13**, 872, 1087 [1889]. Andere Methoden zur Bestimmung der Methylzahl vgl.: Zeisel, Monatshefte f. Chemie **6**, 989 [1885]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **9**, 544 [1888]. — Ehmann, Chem.-Ztg. **14**, 1767 [1890]. — Gregor, Monatshefte f. Chemie **19**, 116 [1898].

Cineol bestimmt man quantitativ, indem man es aus den einzelnen Fraktionen des Öles bei —15 bis —18° ausfrieren läßt oder indem man in ganz niedrig siedendem, absolut trockenem Petroläther bei der Temperatur einer Kältemischung sein Bromwasserstoff- oder sein Phosphorsäureadditionsprodukt herstellt, schließlich aber, indem man das Cineol in überschüssiger konz. Resorcinlösung mit Resorcin ein lösliches Additionsprodukt bilden läßt[1]).

Blausäure bestimmt man gewichts- oder maßanalytisch als Cyansilber[2]).

Senföl löst man in der gleichen Menge Alkohol und versetzt es mit der doppelten Menge Ammoniakwasser. Es verwandelt sich dabei in Thiosinamin, das teils sofort, teils beim Eindampfen der Mutterlauge quantitativ zur Abscheidung kommt. Einfacher ist die Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung, wobei das intermediär gebildete Thiosinamin unter Abscheidung von Schwefelsilber sofort weiter zerlegt wird. Entweder wägt man nun das ausgeschiedene Schwefelsilber oder man titriert das überschüssige Silbernitrat wieder zurück[3]).

Besondere Methoden sind auch für die Bestimmung von Indol und Skatol ausgearbeitet[4]).

Ein sehr einfacher Chlornachweis besteht darin, daß man ein an einem Platindraht befestigtes, frisch ausgeglühtes Kupferoxydstückchen mit dem Öl befeuchtet und in den heißen Teil der Bunsenflamme bringt. Bei Gegenwart von Chlor im Öl färbt sich die Flamme infolge verdampfenden Chlorkupfers grün bis blaugrün. Es ist das die sog. Beilsteinsche Probe[5]). Wertvoll kann diese Probe zur Erkennung von künstlichem Benzaldehyd als Zusatz zu Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl werden.

Zu den häufigsten Verfälschungsmitteln der ätherischen Öle rechnen Terpentinöl, Cedernholzöl, Copaiva- und Gurjunbalsamöl, Alkohol, fettes Öl, Mineralöl, Petroleum, Chloroform, künstliche Säuren und Ester, wie Benzoesäure, Salicylsäure, Ölsäure, Diäthylsuccinat, Triäthylcitrat, Glycerinmonoacetat, Äthyltartrat, Terpinylacetat. Abgesehen von den Änderungen der in der üblichen Weise bestimmten physikalischen und chemischen Konstanten, welche das verfälschte Öl verdächtig erscheinen lassen, verursacht der Zusatz dieser Mittel noch einige besonders charakteristische Anomalien, auf die ganz kurz hingewiesen werden soll. Terpentinöl macht sich bei allen Ölen, die kein Pinen enthalten, durch das Auftreten dieses Kohlenwasserstoffes kenntlich. Die bei 160° siedende Fraktion liefert Pinennitrosochlorid, Pinennitrolbenzylamin und Pinennitrolpiperidin. Im Cedernöl ist Cedren, das durch Kaliumpermanganat zu einem bei 160° schmelzenden Glykol $C_{15}H_{26}O_2$ oxydiert wird. Das Caryophyllen des Copaivabalsamöls kann als Caryophyllenhydrat vom Schmelzp. 94—96° charakterisiert werden, die Oxydation des Gurjunbalsamöls mit Kaliumpermanganat ergibt eine Fraktion, welche unter 12 mm Druck zwischen 170 und 180° siedet und ein bei 234° schmelzendes Semicarbazon liefert.

Ein mit Alkohol versetztes Öl trübt sich, wenn es in Wasser tropft. Größere Mengen Alkohol kann man mit Wasser oder wässeriger Kochsalzlösung ausschütteln. Außerdem kann man den Alkohol mittels der bekannten Jodoformreaktion nachweisen. Fettes Öl hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck. Beim Verbrennen riecht es charakteristisch, beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat entstehen stechende Dämpfe von Acrolein. Cocosfett

[1]) Helbings, Pharmacological Record Nr. VIII, London 1892. — Helbing u. Passmore, Helbings Pharmacological Record Nr. XXIV, London 1893. — Kebler, Amer. Journ. of Pharmacy **70**, 492 [1898]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, I, 30; **1908**, I, 44. — Wiegand u. Lehmann, Chem.-Ztg. **32**, 109 [1908].

[2]) Vielhaber, Archiv d. Pharmazie **213**, 408 [1878]. — Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 196 [1896]. — Runne, Apoth.-Ztg. **24**, 288, 297, 306, 314, 325, 333, 344, 356 [1909). — Guérin u. Gonet, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **29**, 234 [1909]. — Vgl. auch Andrews, Amer. Chem. Journ. **30**, 187 [1903]. — Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **248**, 529 [1910] ; **249**, 253 [1911]. — Ravenna u. Tonegutti, Atti della R. Accad. dei Lincei, Roma [V] **19**, II, 19 [1910].

[3]) Dieterich, Helfenberger Annalen **1886**, 59. — Kremel, Pharmaz. Post **21**, 828 [1888]. — Deutsches Arzneibuch **3** [1890]. — Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 110 [1899]; **246**, 59, Anm. 2 [1908]. — Dieterich, Helfenberger Annalen **1900**, 182; Pharm. Ztg. **45**, 768 [1900]. — Firbas, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **58**, 222 [1904]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, I, 63. — Pleijel, Farmac. Revy **1907**, 204; Apoth.-Ztg. **22**, 521 [1907]. — Kuntze, Archiv d. Pharmazie **246**, 58 [1908].

[4]) Verschaffelt, Pharm. Centralhalle **46**, 508 [1905]. — Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 25 [1906]. — Weehuizen, Pharm. Weekblad **45**, 1325 [1908]. — Gautier u. Noyer, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **5**, 256 [1909].

[5]) Andere Verfahren des Chlornachweises vgl.: Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 99; **1904**, II, 57; **1911**, II, 119. — Lohmann, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 222 [1909].

bringt die Öle zum Erstarren im Kältegemisch, Mineralöle zeichnen sich durch Unlöslichkeit in Alkohol aus und Beständigkeit gegen konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Chloroform gibt die Isonitrilreaktion. Die Säuren und Ester, welche die Esterzahl künstlich erhöhen sollen, müssen einzeln charakterisiert werden, die Ester am besten, nachdem man sie verseift hat[1]).

Für ein gründliches Studium der ätherischen Öle sei noch auf das im Auftrage der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, von E. Gildemeister und Hoffmann herausgegebene, gerade jetzt in 2. Auflage erscheinende Standardwerk hingewiesen, sowie auf das die Bestandteile der ätherischen Öle behandelnde ausführliche Werk von Semmler. Ergänzungen liefern alljährlich zweimal in sehr übersichtlicher Weise die Halbjahresberichte der Firma Schimmel & Co. Einen raschen Überblick über die ätherischen Öle aber ermöglicht das als 21. Band der chemisch-technischen Monographien bei Wilh. Knapp - Halle erschienene Buch des Verfassers.

Wurmfarnöl

findet sich in kleinen Mengen in der Wurzel des Wurmfarn, Aspidium Filix mas Sn.

Die Ausbeute bei der Wasserdampfdestillation wechselt mit der Jahreszeit, ist im September bis November größer als im Juni, steigt aber nicht über 0,045%.

Eigenschaften: Das flüssige Öl ist hellgelb, hat einen intensiven Filixgeruch und schmeckt anfangs aromatisch, später brennend. Das spez. Gewicht beträgt 0,85—0,86. In Äther und in abs. Alkohol löst sich das Öl leicht.

Zusammensetzung: Das Öl siedet in der Hauptsache zwischen 140 und 250°; über 250—350° gehen bei der Destillation unter Atmosphärendruck dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte über. Außer freien Fettsäuren, besonders Buttersäure, enthält das Öl die Hexyl- und Oktylester der Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Pelargonsäure.

Verwendung: Die Gegenwart des ätherischen Öles im Wurmfarn veranlaßte dessen Verwendung als Mittel gegen den Wurm. Welcher Ölbestandteil wirksam ist, wurde bisher noch nicht ermittelt, doch scheint er aromatischen Charakter zu haben.

Literatur:

Bock, Archiv d. Pharmazie **115**, 262 [1851].

Ehrenberg, Archiv d. Pharmazie **231**, 345 [1895].

Terpentinöl.

Den der persischen Sprache entnommenen Namen Terpentinöl trug wohl zuerst das durch Destillation gewonnene Öl der cyprischen Pistacie, Pistacia Terebinthus L. Später wurde er auf die aus dem Harz verschiedener Arten Abietineen gewonnenen Öle übertragen und verdrängte allmählich den im Altertum gebräuchlichen Sammelnamen Cedernöl.

Stammpflanzen und Standort: Die Hauptmasse des Terpentinöls kommt heute aus Nordamerika, insbesondere Nord-Carolina, Virginia, Georgia, Florida, wo sich die Industrie im 18. Jahrhundert zu entwickeln begann. Als Stammpflanzen haben zu gelten in erster Linie: Pinus palustris Miller, ferner noch Pinus Taeda L., Pinus heterophylla Elliot und Pinus echinata Miller. Außerdem kommen im Handel vor oder wurden gelegentlich zu Untersuchungszwecken gewonnen: französisches Terpentinöl aus Pinus pinaster Solander (Departement de la Gironde und Departement des Landes) — für den Welthandel kommt es neben dem amerikanischen allein in Betracht — und das ihm sehr ähnliche spanische Öl, österreichisches Terpentinöl aus Pinus Laricio Poiret (Wiener Wald), galizisches Terpentinöl, russisches Terpentinöl aus Pinus silvestris und Pinus sibirica, finnländisches aus Pinus abies L., Burmaterpentinöl aus Pinus Khasya, Pinus Mercurii und Pinus longifolia Roxb., Indien, Canadabalsamöl der Abies balsamea Miller in Quebec, der Abies Fraseri Pursch in den nördlichen Alleghanies und der Abies canadensis Miller am St. Laurencestrom, Oregonbalsamöl der Abies amabilis und der Pseudotuga mucronata Sudwork, Straßburger Terpentinöl aus Abies Alba Miller in den Vogesen, Öl aus dem sog. venezianischen Terpentin der Larix decidua Miller im südlichen Tirol und Steiermark, Terpentinöl aus der in Nordamerika angepflanzten Larix europaea, Terpentinöl der Neapeler Picea excelsa Lk., schwedisches Terpentinöl. Das eigenartige californische Terpentinöl entstammt der Pinus Sabiniana Douglas der Sierra Nevada.

---

[1]) Vgl. z. B. Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **3**, 155 [1908]. — Heine & Co., Seifensiederztg. **37**, 750 [1910]. — Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 39.

Gewinnung: Das Terpentinöl wird durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Harz (Balsam) der Bäume gewonnen; der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand ist das Kolophonium. Das Harz enthält im Durchschnitt 15% flüchtiges Öl, doch steigt die Ölausbeute bei den Abiesarten auf 24%, beim Oregonbalsam der Abies amabilis sogar auf 40%. Die Harzdestillation wird meist mit ziemlich primitiven Mitteln am Ort der Harzgewinnung vollzogen. Das Prinzip der Harzgewinnung ist überall dasselbe. Die Bäume werden im Frühjahre teilweise entrindet und das ausfließende Harz entweder in einer Höhlung des Baumes oder in angelegten Blechgefäßen aufgefangen. In Canada werden direkt kleine Blechkannen mit ihrer zugespitzten Mündung in den Baum getrieben. Die Ausbeute ist aber dann gering. Im Hauptlande des Terpentins, Nordamerika, wird meist so unwirtschaftlich verfahren, daß schon nach ca. 4 Betriebsjahren der ganze Waldbestand gefällt werden muß; dabei könnte ein normaler, ca. 25jähriger Baum bei rationeller Bearbeitung, wie wir sie in Frankreich gelegentlich antreffen, für nahezu 100 Jahre zur Terpentingewinnung benutzt werden. Das griechische Terpentinöl wird aus terpentinhaltiger Weinhefe gewonnen.

Eigenschaften: Terpentinöl ist eine farblose, selten gelbliche Flüssigkeit, leichtflüssig und ziemlich leicht flüchtig. Mit zunehmendem Alter verharzt es und wird schließlich kolophoniumartig. Es brennt mit stark rußender Flamme; sein Entflammungspunkt liegt bei 33—34°. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,858 und 0,878. Ausnahmen kommen vor. Das Öl löst sich im allgemeinen in 5—12 T. 90proz. Alkohol. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Eisessig, fetten Ölen löst es sich in jedem Verhältnis. Umgekehrt ist es selbst ein sehr gutes Lösungsmittel für Fette, Harze und die meisten Kautschukarten. In der Hauptsache siedet es bei 155—162°. Der Siedepunkt steigt aber bei den letzten Anteilen bis ca. 190°. Galizisches Öl siedet durchweg höher.

Zu den wichtigsten physikalischen Merkmalen des Terpentinöls gehört auch die Größe der optischen Drehung, wiewohl sie nicht bei allen Ölen gleich ist. Einige Öle drehen links, andere rechts, einige schwach, andere stärker. Der Drehungswinkel α für Natriumlicht im 100-mm-Rohr ist bei amerikanischem Öl schwach negativ bis $+14° 17'$, Pinus palustris liefert in der Regel rechtsdrehendes, Pinus heterophylla linksdrehendes Öl, bei französischem Öl liegt α negativ zwischen 20° und 40°; Linksdrehung zeigen außerdem noch spanisches Öl, Oregonbalsamöl, Canadabalsamöl, das Öl von Larix decidua Miller und auch, wiewohl nur schwach, californisches Öl, während die anderen Terpentinöle alle mehr oder minder stark rechtsdrehend sind, am stärksten das Burma-Terpentinöl aus Pinus Khasya mit $+36° 28'$ und das griechische Terpentinöl mit 38° 41′.

Das rohe Terpentinöl reagiert schon infolge seines ursprünglichen Gehaltes an Ameisensäure und Essigsäure schwach sauer. Der Säuregrad nimmt aber bei ungenügendem Luftabschluß noch zu durch Auftreten neuer Oxydationsprodukte, die ja auch zusammen mit Polymerisationsprodukten das spez. Gewicht und den Siedepunkt erhöhen und die Löslichkeit zunehmen lassen. Der Geruch ist charakteristisch, wenn auch mit der Herkunft des Öles etwas wechselnd. So riecht amerikanisches Öl kolophoniumartig, der feinere Geruch des französischen Öles erinnert an Wachholder. Das Öl schmeckt aromatisch, brennt aber auf der Zunge.

Bestandteile: Hauptbestandteil des amerikanischen Terpentinöls ist l-Pinen. d-Pinen finden sich in der bei 164—166° siedenden Fraktion, macht aber nur wenige Prozent des Öles aus. Daneben wurden im amerikanischen Öl Dipenten, wohl als Umlagerungsprodukt des Pinens, beobachtet, während die gleichzeitige Gegenwart von Camphen und Fenchen noch fraglich erscheint. Dasselbe gilt auch für die Gegenwart von l-Limonen im Oregonbalsamöl und im finnländischen Öl der Pinus abies L. Das Öl der nordamerikanischen Pinus serotina bestand zum größten Teil aus l-Limonen. Besonders genau ist neuerdings von Schimmel & Co. ein sog. Yellow Pine Oil, das wohl eine Fraktion des Öles von Pinus palustris darstellt, untersucht worden. Neben dem schon von Teeple nachgewiesenen α-Terpineol, das in fester Form isoliert werden konnte, fanden sie in dem Öl noch α- und β-Pinen, Camphen, l-Limonen, Dipenten, γ-Terpinen, Cineol, i-Fenchylalkohol, Campher, l-Borneol und Methylchavicol. Im russischen Terpentinöl wurde optisch aktives Camphen nachgewiesen mit dem Schmelzp. 30° und dem Siedep. 159°; außerdem wurden noch bei 230° schmelzende Krystalle unbekannter Zusammensetzung isoliert. Finnländisches Terpentinöl der Pinus silvestris L. enthält in der Hauptsache Sylvestren, ebenso das schwedische Terpentinöl; dies daneben noch Dipenten, p-Cymol und einen Kohlenwasserstoff, Siedep. 145°. Die schwach saure Reaktion des frischen Rohöls rührt von einem Gehalt an Ameisensäure und Essigsäure her. Feuchtes Terpentinöl, das der direkten Sonne ausgesetzt war, enthält Pinol-

hydrat. Der eigenartige scharfe Geruch des alten Terpentinöles soll von einem infolge der Wirkung des Luftsauerstoffes entstandenen Camphersäurealdehyd $C_{10}H_{16}O_3$ herrühren. Eine besondere Rolle spielt das californische Terpentinöl, das fast reines normales Heptan ist und sich darum im spez. Gewicht (ca. 0,694/16,5°) und im Siedepunkt (101—105°) von den anderen Terpentinölen unterscheidet.

Praktisch identisch mit dem amerikanischen Handelsterpentinöl ist das Öl von Agathis (Dammara) robusta C. Moore Conifere Queensland. Das Öl des Harzbalsams hat das spez. Gewicht 0,8629, $[\alpha]_D = +20,2°$, $n_D^{16} = 1,4766$ und besteht fast nur aus d-α-Pinen.

Verwendung und Wirkung: Als Cedernöl war das Terpentinöl schon den Ägyptern bekannt und gewerblich und technisch verwendet, ebenso wie das Kolophonium. In der Firnis- und Lackindustrie der alten Chinesen und Japaner hat es wahrscheinlich eine Rolle gespielt. In einer aus dem 8. Jahrhundert stammenden apokryphen Schrift eines mythischen Schriftstellers, Marcus Graecus, „Liber ignium ad comburendos hostes" wird unter anderem die Destillation des Terpentins beschrieben, das übergehende Öl aber wie der Weingeist als Aqua ardens bezeichnet. Es wurde dem Weine zugesetzt. Einen bestimmten Unterschied zwischen Weingeist und Terpentinöl machte man erst im 17. Jahrhundert, nennt aber das Öl selbst in unseren Tagen noch Spiritus terpentini. Als „Huile aetherée" erscheint es um das Jahr 1700. Das Oleum mirabile des Arnoldus Villanovus (1235—1312) war in der Hauptsache eine alkoholische Lösung von Rosmarinöl und Terpentinöl und wurde als äußerliches Heilmittel verwendet. Im Haushalt und Religionskultus hat Terpentinöl als solches wohl kaum Verwendung gefunden. Die Verwendung des Terpentinöls nahm einen bedeutenden Umfang erst zu Beginn des 2. Drittels des 19. Jahrhunderts, als die Firnis-, Lack- und Kautschukindustrie sich stärker entwickelte, und außerdem eine Mischung von Terpentinöl und Alkohol als Beleuchtungsmittel in den Handel eingeführt wurde.

Beim Einatmen der Dämpfe, noch mehr beim Einnehmen des Öles, nimmt der Harn einen veilchenartigen Geruch an. Es scheint sich dabei um ein Umwandlungsprodukt des Pinens zu handeln. Terpentinöl wird als Gegenmittel bei Phosphorvergiftungen gegeben. Terpentinöl, das offen an der Luft gestanden hat und ranzig geworden ist, ein Vorgang, der durch die Anwesenheit von Wasser beschleunigt wird, wirkt stark oxydierend. Die Wirkung rührt von organischen Superoxyden her, welche durch den Luftsauerstoff entstanden sind, mit Wasser vermutlich Superoxydhydrate bilden und dann zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Anlaß geben. 1 ccm Terpentinöl vermag bei 100°, der hierfür günstigsten Temperatur 100 ccm Sauerstoff zu aktivieren. Aktiviertes Terpentinöl, das sich, im Dunkel aufbewahrt, jahrelang hält, scheidet Jod aus Jodkaliumlösung aus, bleicht Indigo, oxydiert arsenige Säure zu Arsensäure und dergleichen mehr.

Verfälschung: Verfälscht wird das Terpentinöl mit allen Arten Erdölfraktionen. Petroleum und die leichten Fraktionen erniedrigen das spez. Gewicht und setzen den Entflammungspunkt des Terpentinöls herab. Die schwereren Fraktionen sind mit Wasserdampf nicht flüchtig und gegen konz. Salpetersäure und Schwefelsäure beständig. Als weiteres Verfälschungsmittel kommt Harzöl in Betracht, das durch trockene Destillation des Kolophoniums gewonnen wird. Beim Verdunsten des so gefälschten Terpentinöles bleibt auf dem Papier ein Fettfleck zurück. Man kann den Zusatz aber auch an Veränderungen erkennen, welche der Brechungsexponent des Öles erleidet. Bei reinen Ölen beträgt die Differenz der Brechungsexponenten der ersten 25% Destillat und der 25% Destillationsrückstand 0,0035 bis 0,004, aber schon 1% Harzöl erhöht die Differenz auf 0,006.

Die Kienöle, in Deutschland, Schweden, Rußland, Finnland, bei der trockenen Destillation über direktem Feuer des Wurzelholzes der Pinus silvestris L. erhalten, werden bisweilen ebenfalls als Terpentinöle in den Handel gebracht, unterscheiden sich aber ganz wesentlich in der Zusammensetzung von ihm. Der Pinengehalt tritt stark zurück, dafür treten Dipenten, Sylvestren, auch gelegentlich Cymol auf.

Literatur:

Margueron, Journ. de Chim. et de Phys. **2**, 178 [1794]; Crells chem. Annalen **1795**, II, 195, 310, 430.

Kind, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **11**, II, 132 [1803].

Houton-Labilliardière, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **4**, 5 [1818].

Gehlen, Gehlens Allgem. Journ. f. d. Chemie **6**, 462—469 [1819].

Dumas, Annales de Chim. et de Phys. [II] **52**, 400 [1833]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 56 [1834].

Pereira, Pharm. Journ. (London) [I] **5**, 70 [1845].

Sobrero, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 106 [1851].

Schönbein, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 133 [1857].
Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **55**, 496, 544 [1862]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. II, 226 [1862/63].
Flückiger, Neues Jahrbuch f. d. Pharmazie **31**, 73 [1869]; Jahresber. d. Pharmazie **1869**, 37.
Flückiger, Pharmacognosie [1891]. S. 77. Pharmacographie. S. 613.
Löw, Zeitschr. f. Chemie [II] **6**, 609 [1870].
Wenzell, Amer. Journ. of Pharmacy **44**, 97 [1872]; Pharm. Journ. (London) [III] **2**, 789 [1872].
Kingzett, Journ. Chem. Soc. **27**, 511 [1874]; Pharm. Journ. (London) [III] **5**, 84 [1874]; **6**, 225 [1875]; **7**, 261 [1876]; **9**, 772, 811 [1879]; **20**, 868 [1890]; Chem. News **69**, 143 [1894].
Ledermann u. Godeffroy, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **15**, 381 [1876]; Jahresber. d. Pharmazie **1877**, 394.
Armstrong u. Tilden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1753 [1870].
Thorpe, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 364 [1879].
Robbins, Pharm. Journ. (London) [III] **9**, 748, 792, 872 [1879].
Venable, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1649 [1880].
Bardsky, Chem. Centralbl. **1882**, 803.
Armstrong, Pharm. Journ. (London) [III] **13**, 584 [1882]; **21**, 1151 [1891]; **56**, 370 [1896].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 300 [1885]; **259**, 313 [1890].
Papasogli, Chem. Centralbl. **1888**, 1548.
Lafont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 144 [1888].
Golubeff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **20**, 585 [1888].
Aignan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 944 [1889]; **124**, 1367 [1897].
Dunwody, Amer. Journ. of Pharmacy **62**, 288 [1890].
Allen, Chem. Centralbl. **1890**, II, 125.
Burton, Amer. Chem. Journ. **12**, 102 [1890].
Baudin, Chem. Centralbl. **1891**, I, 813.
Bouchardat u. Lafont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **113**, 551 [1891]; **125**, 111 [1897].
Armstrong u. Pope, Journ. Chem. Soc. **59**, 315 [1891].
Long, Journ. Anal. appl. Chem. **6**, 1 [1891].
Zune, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 490 [1892].
Long, Chem. Centralbl. **1893**, I, 835; Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 844 [1894].
Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau (Neuyork) **12**, 16 [1894].
Kremers, Pharmaz. Rundschau (Neuyork) **13**, 135, 136 [1895].
Emmerich, Amer. Journ. of Pharmacy **67**, 135 [1895].
Schiff, Chem.-Ztg. **20**, 361 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 76; **1897**, I, 46; II, 68; **1904**, **II**, 87; **1908**, I, 99.
Conradson, Chem. Centralbl. **1897**, II, 449.
Kremers, Pharm. Rev. **15**, 7 [1897].
Engler u. Weißberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3046 [1898].
Preußische Steuerbehörde, Chem.-Ztg. **22**, 836 [1898].
Vèzes u. Mouline, Bulletin de la Soc. chim. [III] **31**, 1043 [1904].
Burchhardt, Diss. Bonn 1906.
Weigel, Pharm. Centralhalle **47**, 866 [1906].
Frankforter, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1467 [1906].
Vèzes, Mouline u. Brédon, Procès-Verbaux des Séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 28. Juni 1906.
Worstall, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 302 [1904].
Valenta, Chem.-Ztg. **30**, 266 [1906].
Mc Gill, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 847 [1907].
Schulz u. Tschirch, Archiv d. Pharmazie **245**, 156 [1907].
Ashan, Farmac. Notisblad **1907**, 93; Apoth.-Ztg. **22**, 483 [1907].
Teeple, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 811 [1907].
Vèzes u. Brédon, Procès-Verbaux des Séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 13. Juni u. 24. Okt. 1907.
Dubroca, Journ. de Chim. phys. **5**, 463 [1907].
Aschan, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1811 [1907].
Grimaldi, Chem.-Ztg. **31**, 1148 [1907].
Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **32**, 8 [1908].
Herty, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 863 [1908].
Herty u. Dickson, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 872 [1908].
Tsakalatos, „*Αρχιμήδης*", Zeitschr. des griech. polytechn. Vereins **1908**, Heft 1, Mai.
Schkatelow, Moniteur scient. [IV] **22**, 217 [1908].
Smith, Brit. med. Journ. **1908**, I, 1218.
Richardson u. Bowen, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 613 [1908].

Marcusson, Mitteil. a. d. kgl. Materialprüfungsamt Gr.-Lichterfelde-West. **26**, 157 [1908].
Frey, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 420 [1908].
Coste, The Analyst **33**, 219 [1908].
Darmois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 195 [1908]; **149**, 730 [1909].
Colson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 71, 401, 817 [1908].
Teeple, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 412 [1908].
Adam, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **22**, 389 [1908].
Vèzes, Roure-Bertrand fils Berichte **1909**, I, 3; Bulletin de la Soc. chim. [IV] **5**, 931 [1909].
Geer, Chem.-Ztg. **33**, 859 [1909].
Gane u. Webster, Pharm. Journ. **82**, 684 [1909].
Coste, The Analyst **34**, 148 [1909].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, I, 103.
Marcusson, Chem.-Ztg. **33**, 966, 978, 985 [1909]; **34**, 285 [1910].
Herzfeld, Chem.-Ztg. **33**, 1081 [1909]; **34**, 885 [1910]; Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. **1909**, 174.
Nicolardot u. Clément, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **49**, 572 [1909].
Mansier, Annales de la Chim. analyt. appl. **14**, 417 [1909].
Kolo, Chem. Revue d. Fett- u. Harzind. **1909**, 154.
Grimaldi, Chem.-Ztg. **33**, 1157 [1909].
Richmond, Philippine Journ. of Sc. **4**, A, 231 [1909].
Nicolardot u. Clément, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **7**, 173 [1910].
Coste, The Analyst **35**, 112 [1910].
Eibner u. Hue, Chem.-Ztg. **34**, 643, 657 [1910].
Grimaldi, Chem.-Ztg. **34**, 721 [1910].
Louise, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 526 [1910].
Vèzes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 698 [1910].
Vaubel, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1165 [1910].
Kingzett u. Woodcock, Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 791 [1910].
Vèzes, Sur la définition de l'essence de térébeinthine commercialement pur. Bordeaux 1910.
Blarez, Bulletin de la Soc. pharm., Bordeaux **1910**, 219.
Vèzes, La récolte et le traitement de la Gemme du Pin maritime. Bordeaux 1910.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 115.
Brooks, Philippine Journ. of Sc. **5**, A, 229 [1910].
Grimaldi, Chem.-Ztg. **33**, 1157 [1909]; **34**, 220 [1910]; **35**, 52 [1911].
Klason, Chem.-Ztg. **35**, 537 [1911].
Shrewsbury, The Analyst **36**, 137 [1911].
Odell, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 755 [1911].

Öl von Pinus sabiniana Douglas, Californien.

Eigenschaften: Das farblose, angenehm orangenähnlich riechende Öl des Balsams ist optisch inaktiv und hat das spez. Gewicht 0,677/23°. Es löst sich in 3 T. 95proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Hauptbestandteil des Öles ist Heptan. Geruchsträger ist ein aus dem Heptandestillat mit 50proz. Alkohol ausgeschütteltes gelbliches Öl mit der Säurezahl 42 und der Esterzahl 124. Pinen wurde nicht gefunden. Im Destillationswasser war Ameisensäure und Essigsäure.

Literatur:

Wenzell, Amer. Journ. of Pharmacy **44**, 97 [1872]; Pharm. Journ. [III] **2**, 789 [1872].
Thorpe, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 364 [1879].
Kremers, Pharm. Rev. **18**, 165 [1900].
Blasdale, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 162 [1902].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, II, 63.
Rabak, Pharm. Rev. **25**, 212 [1907].

Fichtennadelöle.

Es sind die aus frischen Blättern, jungen Zweigen und einjährigen Fruchtzapfen von Fichten, Tannen, Kiefern und Lärchen mittels Wasserdampfdestillation gewonnenen Öle.

Eigenschaften: Sie sind farblose oder leicht gelbliche, bewegliche und leicht flüchtige Flüssigkeiten von großem charakteristischem Wohlgeruch. Ihr spez. Gewicht ist durchschnittlich höher als das der Terpentinöle, ca. 0,87, und steigt in einigen Fällen auf über 0,9. Der Polarisationswinkel ist in der Regel negativ, mitunter recht hoch wie im Edeltannennadelöl;

positiv ist er nur in einigen Kiefernadelölen. Löslich sind die Fichtennadelöle im allgemeinen in 5—10 T. 90proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Der Siedepunkt ist höher als bei den Terpentinölen. Die Hauptmenge der meisten Öle siedet zwischen 160 und 170°. Außer Pinen kommen in ihnen meist noch mehrere andere Terpene vor, wie Limonen, Phellandren, Sylvestren, Dipenten; auch Cadinen ist nachgewiesen worden. Ihren Hauptwert als Parfümeriemittel aber verdanken sie dem oft nicht geringen Gehalt an Estern, vor allem Bornylacetat, und freien Alkoholen (Borneol?).

Verwendung: Wegen der erfrischenden Wirkung der Dämpfe, vor allem wegen ihres heilsamen Einflusses auf die Lungen, werden die Öle häufig in Wohn- und Krankenzimmern zerstäubt. Auch dienen sie zur Herstellung aromatischer Bäder.

Verfälschung: Verfälscht werden die Öle nicht selten mit dem billigeren Terpentinöl. Anhaltspunkte zum Nachweis der Verfälschung liefern fraktionierte Destillationen, ferner Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens und der Verseifungszahl. Nicht selten aufgefundene gefährliche Verfälschungsmittel sind künstliche Ester, wie Triäthylcitrat, Diäthylsuccinat usw.; sie erhöhen die Esterzahl, ohne die Qualität des Öles zu verbessern.

Eigentliches Fichtennadelöl

stammt aus den frischen Nadeln und jungen Zweigspitzen der Fichte oder Rottanne, Picea excelsa Lk. Sein spez. Gewicht beträgt 0,880—0,888, $[\alpha]_D$ = —21° 40′ bis —37°. Außer l-Pinen, l-Phellandren, Dipenten, Santen und Cadinen enthält es 8,3—9,8% Bornylacetat. Im Handel kommt es nicht vor.

Literatur:

Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 295ff. [1893].
Umney, Pharm. Journ. (London) **55**, 162 [1895].
Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4918 [1907].

Hemlock- oder Spruce-Tannennadelöl.

Das Öl ist nordamerikanischen Ursprungs und entstammt den jungen Zweigspitzen der von Canada bis Alabama und der Pacifikküste sehr verbreiteten Hemlock-, Spruce- oder Schierlingstanne, Abies canadensis Mich., zum Teil aber auch, soweit es Handelsware ist, der Picea alba Lk. und Picea nigra Lk.

Reines Spruceöl hat das spez. Gewicht 0,9288 bei 20° und dreht die Polarisationsebene 18° links. Außer l-Pinen enthält es 52% Bornylacetat. Reines Schwarzfichtennadelöl (Picea nigra Lk.) ist mit ihm fast identisch. Die Dichte eines Musters betrug 0,922, $[\alpha]_D$ = —39,45°; es enthielt 48,85% Bornylacetat. Im Spruceöl des Handels sinkt das spez. Gewicht auf 0,907 bis 0,913, die optische Drehung steigt auf —20° 54′ bis —23° 55′, und der Gehalt an Bornylacetat sinkt auf 36%.

Literatur:

Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 294 [1893].
Power, Descriptive Catalogue of essential oils. Neuyork 1894. S. 58.
Kremers, Pharmaz. Rundschau (Neuyork) **13**, 135 [1895].
Hunkel, Pharm. Rev. **14**, 35 [1896].

Edeltannennadelöl.

Es stammt von den Nadeln und Zweigspitzen der Edeltanne, Weiß- oder Silbertanne, Abies alba Miller, aus der Schweiz und Tirol. Seine Dichte beträgt 0,869—0,875; der Drehungswinkel $[\alpha]_D$ beträgt —20° bis —59°. Es löst sich in 5 T. 90proz. Alkohol, 55% sieden zwischen 170° und 185°. Außer l-Pinen, Santen und l-Limonen und einem unbekannten Sesquiterpen enthält es 4,5—10,9% Bornylacetat, 0,3% Laurinaldehyd, 0,06% Decylaldehyd. Ein Ölmuster aus Steiermark hatte die Dichte 0,8852, die Esterzahl 17,5 und war erst in 6,5 T. 90proz. Alkohol löslich.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, II, 21; **1893**, I, 29; **1904**, I, 48; **1906**, I, 31.
Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 291 [1893].
Hirschsohn, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **31**, 593 [1892].
Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4918 [1907].

Templinöl.

Das Zapfenöl der Abies alba, das sog. Templinöl, aus der Schweiz und dem Thüringer Wald hat das spez. Gewicht 0,853—0,870. Sein $[\alpha]_D$ liegt zwischen —60° und —77°. Es löst sich in 6—7 und mehr Teilen 90proz. Alkohol; es beginnt bereits bei 150° zu sieden; 37% sieden bei 170—185°. Es riecht nach Pommeranzen und Citronen. Es enthält außer Terpenen 0,5—4% Borneol, daneben wahrscheinlich noch einen anderen Alkohol und ein Sesquiterpen.

Literatur:

Flückiger, Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmazie **5**, 1 [1856]; Jahresber. f. Chemie, Ref. **1855**, 642.

Berthelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **29**, 38 [1856].

Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 287 [1885].

Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 293 [1893].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 47.

Balsamtannennadelöl

aus den frischen Zweigspitzen und jungen Zapfen der nordamerikanischen Abies balsamea Miller. Seine Dichte beträgt 0,8881 bei 20°, $[\alpha]_D = -32{,}55°$; ca. 50% des Öles sieden zwischen 170° und 185°. Es enthält 17,6% Bornylacetat.

Literatur:

Hunkel, Amer. Journ. of Pharmacy **67**, 9 [1895].

Douglasfichtennadelöl

aus den frischen Nadeln und Zweigspitzen der in Nordamerika sehr verbreiteten Pseudotsuga mucronata Sudworth, die aber daneben noch zahlreiche andere Namen führt.

Eigenschaften: Das gelbgrüne Öl riecht limonenartig, hat das spez. Gewicht 0,868/23° und dreht optisch 62,5° links.

Zusammensetzung: Das Öl besteht hauptsächlich aus Terpenen, darunter nachgewiesen Camphen; außerdem enthält es ca. 30% Ester und etwas freies Borneol.

Literatur:

Brandel u. Sweet, Pharm. Rev. **26**, 326 [1908].

Sibirisches Fichtennadelöl

aus den Nadeln und jungen Zweigspitzen der Abies sibirica, nach anderen Angaben der Larix sibirica Ledebour, des nordöstlichen Rußlands. Das farblose Öl hat eine Dichte 0,905—0,920, $[\alpha]_D = -40$ bis —42° und enthält 29—39% Ester, Bornylacetat, vielleicht aber auch Terpenylacetat. Außerdem wurden aufgefunden ca. 5,4% Dipenten und d-Phellandren, 3—4% Santen und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1886**, I, 15; **1896**, II, 42, 76.

Hirschsohn, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **30**, 593 [1892]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 835; Apoth.-Ztg. **19**, 815 [1904].

Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **19**, 815 [1904]; Chem.-Ztg. **31**, 759 [1907].

Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4918 [1907].

Golubeff, Chem.-Ztg. **32**, 922 [1908].

Wallach u. Grosse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **368**, 19 [1909].

Zapfenöl der Abies Reginae Amaliae Heldr.

Die Fruchtzapfen dieser arkadischen Abies enthalten 16% Öl. Es besteht zum größten Teil aus Terpenen, hat die Dichte 0,868 und dreht die Polarisationsebene des Lichtes 20° nach links.

Literatur:

Buchner u. Thiel, Journ. f. prakt. Chemie **92**, 109 [1864].

Kiefernnadelöl

aus den Nadeln der Pinus silvestris L. enthält an Terpenen Pinen, Sylvestren, Dipenten und Cadinen, außerdem bis 3,5% Bornylacetat. Im deutschen Öl wurden auch 9,3% Alkohol nachgewiesen. Das spez. Gewicht des deutschen und englischen Öles liegt zwischen 0,884 und 0,889, das schwedische Öl ist leichter, 0,872. Das deutsche und schwedische Öl sind optisch rechtsdrehend, das englische dreht die Polarisationsebene des Lichtes links.

Verwendung: In erster Linie das schwedische Öl wird zu Inhalationen bei Lungenkranken und zu ähnlichen Zwecken verwandt.

Literatur:

Umney, Pharm. Journ. (London) **55**, 161, 542 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 76; **1910**, I, 61.
Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 300 [1901].
Tröger u. Beutin, Archiv d. Pharmazie **242**, 521 [1904].

Latschenkiefernadelöl

der Pinus Montana Miller, auch Zwergkiefer, Bergföhre, Krummholz genannt, aus Steiermark, Siebenbürgen, Tirol, Ungarn. Das farblose Öl hat die Dichte 0,865—0,875 und ist linksdrehend von —4° bis —9°, das steirische bis —11,3°. Außer Pinen, Phellandren, Sylvestren, Cadinen enthält es 5—7% Bornylacetat. Neuerdings wurde ein wahrscheinlich aldehydischer Körper $C_{15}H_{26}O$ und ein wahrscheinlich ketonartiger Körper $C_{15}H_{24}O$ isoliert. Geruchsträger aber ist das bei 216—217° siedende Pumilon $C_8H_{14}O$.

Literatur:

Buchner, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 323 [1860].
Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2531 [1881].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 19; **1896**, II, 76; **1906**, I, 31.
Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **231**, 297 [1893].
Umney, Pharm. Journ. (London) **55**, 162 [1895].
Böcker u. Hahn, Journ. f. prakt. Chemie [II] **83**, 489 [1911].

Seestrandkieferöl

aus den Knospen der in Südfrankreich wachsenden Pinus maritima Mill. Das Öl von der Dichte 0,881 enthält hauptsächlich l-Pinen, daneben noch Limonen und ist ca. 25° linksdrehend. Der Estergehalt ist gering, 2,77%. Das Öl aus getrockneten Knospen enthält weniger Terpene und hat eine größere Dichte, 0,896. Außer etwas freier Säure wurden in ihm auch 11,9% Borneol nachgewiesen.

Literatur:

Belloni, Annuario della Soc. Chim. di Milano **11** [1905]; vgl. Chem. Centralbl. **1906**, I, 360.

Die physikalischen Konstanten wurden außerdem noch bestimmt für das Nadelöl von Pinus laricio Poiret, der Schwarzkiefer, und Pinus halepensis Mill., der algerischen Aleppoföhre. Das erste ist schwach rechtsdrehend, das zweite schwach linksdrehend; die Dichte beider liegt um 0,86.

Das Öl aus jungen Frühjahrstrieben der Pinus strobus L. enthielt 8,4—8,9% Ester und 5,2% freien Alkohol.

Das Öl von Larix decidua Mill., Lärchennadelöl, mit 6,14% freiem und 6,53% verestertem Borneol, zeichnet sich durch einen besonders erfrischenden Nadelduft aus.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, I, 32; II, 29.
Tröger u. Beutin, Archiv d. Pharmazie **242**, 521 [1904].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 66.

Von Nadelölen, welche im Staate Colorado destilliert wurden, enthielt das campher artig riechende Öl der Picea Engelmanni ca. 8,5% Ester, das Öl der Pinus murrayana 18% Ester, das der Pinus edulis 6%, das von Pinus flexilis 15%. Im Destillationswasser des letzteren Öles fand sich Ameisensäure.

Literatur:

Swenholt, The Midland Drugg. and Pharm. Rev. **43**, 611 [1909].

Sequoiaöl

aus den Nadeln der Sequoa gigantea Torrey. Das nach Pfefferminzöl riechende Öl erstarrt zum Teil. Außer d-Pinen enthält es einen bei 227—230° siedenden rechtsdrehenden Körper vom spez. Gewicht 1,045 und der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3$ und einen bei 105° schmelzenden Kohlenwasserstoff Sequoien $C_{13}H_{10}$ (?).

Literatur:

Lunge u. Steinkauler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1656 [1880]; **14**, 2202 [1881].

Flawitzky, Journ. f. prakt. Chemie [II] **45**, 115 [1892].

Sandarakharzöl.

Öl aus dem Harz der afrikanischen Callitris quadrivalvis Vent., ist bräunlich gefärbt und riecht angenehm nach Tannen. In der Kälte wird es dickflüssig.

Das Öl aus den Sägespänen hat das spez. Gewicht 0,99, ist linksdrehend, mischt sich mit 80proz. Alkohol, siedet von 230—306° und enthält ca. 5% Phenol.

Literatur:

Balzer, Archiv d. Pharmazie **234**, 311 [1896]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 927 [1904].

Öl von Callitris glauca.

Das Produkt der Wasserdampfdestillation des Holzes ist eine halbfeste Masse. Der feste Anteil ist Guajol, der ölige hat das spez. Gewicht 0,9854 und löst sich in gleichen Teilen 70proz. Alkohol. Außer Sesquiterpenen enthält das Öl freie Säuren, Ester und ein noch unbekanntes Phenol, Callitrol.

Das Öl der Nadeln hat das spez. Gewicht 0,8631—0,881 und dreht optisch 22,7—31,3° rechts. $n_D = 1,4747—1,4779$. Das Öl enthält 6—16% Ester, von denen Bornylacetat nachgewiesen und ein Buttersäureester wahrscheinlich gemacht ist, außerdem freies Borneol und an Terpenen d-α-Pinen, d-Limonen und Dipenten.

Das Destillat des Holzes von Callitris Macleyana besteht ebenfalls aus festem Guajol und einem Callitrol enthaltenden Öl.

Das Blätteröl von C. gracilis R. T. Baker mit dem spez. Gewicht 0,868, $[\alpha]_D = + 8,7°$, $n_D^{20} = 1,475$ löst sich in 10 T. 90proz. Alkohol und enthält d-α-Pinen, l-Limonen, ca. 12% Ester, darunter d-Bornylacetat, wahrscheinlich α-Terpineolbutyrat, ferner veresterte Essigsäure und Buttersäure.

Das Öl der Früchte hat das spez. Gewicht 0,877, $[\alpha]_D = — 17,9°$, $n_D^{18} = 1,4774$ und enthält 6% Ester.

Das Blätteröl von C. verrucosa R. Br. mit dem spez. Gewicht 0,8591—0,8596, $[\alpha]_D = + 44,2°$ bis $+ 47,5°$, $n_D^{20} = 1,481$, ist unlöslich in 10 T. 90proz. Alkohol und enthält d-α-Pinen, d- und l-Limonen und Dipenten und ein Sesquiterpen, außerdem geringe Mengen Geranyl- und d-Bornylacetat und wenig freies Borneol.

Das Öl der Früchte hat das spez. Gewicht 0,8608, $[\alpha]_D = + 0,3°$, $n_D^{19} = 1,4738$ und enthält 1,8% Ester.

Das Blätteröl von Callitris propinqua R. Br. mit dem spez. Gewicht 0,866, $[\alpha]_D = + 32,4°$, $n_D^{19} = 1,475$ gibt mit 10 T. 90proz. Alkohol keine klare Lösung. Die Verseifungszahl ist 3,5. Die Bestandteile dieses Öles entsprechen denen von C. glauca.

Das Öl der Zweige mit Früchten hat das spez. Gewicht 0,8709, $[\alpha]_D = + 20,5°$, $n_D^{19} = 1,4749$, die Verseifungszahl 32,24.

Das Blätteröl von Callitris arenosa A. Cunn. mit dem spez. Gewicht 0,8452 bis 0,8491, $[\alpha]_D = +18$ bis $+35,8°$, $n_D^{23} = 1,476$ besteht zu ca. 85% aus d- und l-Limonen und Dipenten. Im übrigen scheint noch Bornyl- und Geranylacetat vorzukommen, das Öl ist selbst in 10 T. 90proz. Alkohol unlöslich.

Das Blätteröl von Callitris gracilis R. T. Baker mit dem spez. Gewicht 0,868, $[\alpha]_D = +8,7°$, $n_D^{20} = 1,475$ löst sich in 10 T. 90proz. Alkohol und enthält d-α-Pinen, l-Limonen, 12% Ester, darunter d-Bornylacetat, sehr wahrscheinlich α-Terpineol anscheinend als Butyrat, ferner sehr wahrscheinlich Geraniol und ein mit Callitrol verwandtes Phenol.

Das Blätteröl von Callitris calcarata R. Br. mit dem spez. Gewicht 0,886—0,895, $[\alpha]_D = -4,5°$ bis $+11,7°$, $n_D^{20} = 1,4747$ bis 1,4760 enthält 27—46,58% Ester, vor allem Geranylacetat und d-Bornylacetat, vielleicht auch einen Buttersäureester, daneben noch d-α-Pinen, d- und l-Limonen und Dipenten.

Das Öl der Zweige und Früchte mit dem spez. Gewicht 0,886, $[\alpha]_D = -4,5°$, $n_D^{19} = 1,4752$ enthielt 38,6% Ester. An Bestandteilen wurden ermittelt: Dipenten, l-Limonen, d-Borneol, Geraniol, Geranyl- und vielleicht auch Bornylacetat.

Das Öl der Früchte hatte das spez. Gewicht 0,8797, $[\alpha]_D = +2,5°$, $n_D^{23} = 1,4744$, Verseifungszahl entsprechend 33,37% Ester und enthielt Geraniol.

Das Blätteröl von Callitris rhomboidea R. Br. mit dem spez. Gewicht 0,8826, $[\alpha]_D = -19,2°$, $n_D^{25} = 1,4747$ enthielt neben α-Pinen, l-Limonen und Dipenten ca. 30% Ester, fast nur Geranylacetat und sehr wenig Borneol. Das Öl löste sich in 7 T. 80proz. Alkohol.

Das Blätteröl von Callitris Tasmanica Baker et Smith mit dem spez. Gewicht 0,8976—0,904, $[\alpha]_D = +1°$ bis $-5,8°$, $n_D^{25} = 1,474$ besteht zu ca. 70% aus Geranylacetat und freiem Geraniol, im übrigen aus d-α-Pinen, wahrscheinlich mit l-α-Pinen, l-Limonen, Dipenten und ganz wenig Phenol. Das Öl löst sich in 1 T. 80proz. Alkohol.

Das Blätteröl von Callitris Drummondii Benth. et Hook. fil. mit dem spez. Gewicht 0,859, $[\alpha]_D = +42,2°$, $n_D^{19} = 1,4739$ enthält mehr als 90% d-α-Pinen, ferner d-Limonen und Dipenten, sowie 1,85% Bornyl- und Geranylester, wahrscheinlich Acetate.

Das Öl der Früchte ist fast identisch mit dem Blätteröl.

Das Blätteröl von Callitris Muelleri Benth. et Hook. fil. hat das spez. Gewicht 0,858, $[\alpha]_D = -4,7°$, $n_D^{20} = 1,4749$ und besteht fast nur aus Terpenen, von denen d- und l-α-Pinen, d- und l-Limonen nachgewiesen sind. Das Öl enthält 2,76% Ester.

Das Blätteröl von Callitris oblonga Rich. mit dem spez. Gewicht 0,8735, $[\alpha]_D = +38,1°$, $n_D^{16} = 1,4783$ ist in 90proz. Alkohol unlöslich und besteht hauptsächlich aus d-α-Pinen und enthält wahrscheinlich Limonen und ein Sesquiterpen neben ca. 6% Ester.

Das Blätteröl von Callitris Macleayana F. v. M. mit dem spez. Gewicht 0,848, $[\alpha]_D = +42,5°$, $n_D^{20} = 1,479$ löst sich noch nicht in 10 T. 90proz. Alkohol und besteht in der Hauptsache aus d-α-Pinen, d-Limonen, Dipenten (?), d-Menthen (?), Cadinen (?). Nur 3,2% des Öles sind Ester.

Literatur:

Baker u. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 1039 [1908].
Baker u. Smith, A Research of the Pines of Australia Sydney **1910**, 56.

Öl von Araucaria Cunninghamii Ait. Conifere, nördl. Australien.

Das Öl der Blätter hat das spez. Gewicht 0,8974, $n_D^{21} = 1,4977$, ist unlöslich in 10 T. 90proz. Alkohol und enthält neben hochsiedenden Terpenen als den Hauptbestandteilen nur 1,5% Ester.

Das Öl des Milchsaftes hat das spez. Gewicht 0,8057, $[\alpha]_D = +31,2°$, $n_D^{20} = 1,457$. Der Hauptbestandteil des Öles ist wahrscheinlich Menthen, im Destillationswasser wurde Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen.

Literatur:

Baker u. Smith, A Research of the Pines of Australia, Sydney **1910**, 318.

Öl von Dacrydium Franklinii Hook. Conifere, Tasmanien.

Das Öl der Blätter hat das spez. Gewicht 0,8667, $[\alpha]_D = +20,5°$, $n_D^{25} = 1,4815$ und löst sich in 1 T. absol. Alkohol. Hauptbestandteil ist ein noch unbekanntes Terpen $C_{10}H_{16}$, außerdem wurden aufgefunden l-α-Pinen, d-Limonen und Methyleugenol.

Das Öl des Holzes ist hellgelb und riecht nach Methyleugenol, das ca. 96% des Öles ausmacht, daneben sind noch Spuren Eugenol nachgewiesen worden. Im Hochsiedenden ist wohl Cadinen enthalten. Das spez. Gewicht des optisch fast inaktiven Öles ist 1,035—1,044, n_D^{20} = 1,533—1,537. Das Öl löst sich in 5,2 und mehr T. 60proz. Alkohol.

Literatur:

Baker u. Smith, A Research on the Pines of Australia, Sydney **1910**, 397.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 135.

Öl von Phyllocladus rhomboidales Rich. Conifere, Tasmanien.

Das Öl der Blatttriebe riecht aromatisch, hat das spez. Gewicht 0,889, $[\alpha]_D = -12,3°$, n_D^{16} = 1,490. An Bestandteilen wurden ermittelt: l-α-Pinen, ein Sesquiterpen und ein bei 95° schmelzender, optisch rechtsdrehender Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, sog. Phyllocladen, außerdem ca. 1% Alkohole.

Literatur:

Baker u. Smith, A Research on the Pines of Australia, Sydney **1910**, 416.

Öl von Athrotaxis selaginoides Don. Conifere, Tasmanien.

Das Öl der Blätter hat das spez. Gewicht 0,8765, $[\alpha]_D = +74,8°$, n_D^{16} = 1,490 und ist in verdünntem Alkohol schwer löslich. Es besteht fast nur aus d-Limonen. Vielleicht sind noch Pinen, Cadinen und ein Phenol, aber alle nur in Spuren vorhanden. Ca. 3% des Öles sind Ester.

Literatur:

Baker u. Smith, A Research on the Pines of Australia, Sydney **1910**, 303.

Öl von Pherosphaera Fitzgeraldi F. v. M. Conifere.

Das hellcitronengelbe Öl der Blätter hat das spez. Gewicht 0,870, $[\alpha]_D = +15°$, n_D^{23} = 1,484. In der Hauptsache besteht das Öl aus Terpenen, von denen d-α-Pinen und Cadinen nachgewiesen sind. Limonen und Dipenten sind wahrscheinlich in Spuren vorhanden. An Ester wurde noch nicht 1% gefunden, außerdem aber noch ein nicht näher charakterisierter Aldehyd.

Literatur:

Baker u. Smith, A Research on the Pines of Australia, Sydney **1910**, 410.

Öl von Actinostrobus pyramidalis Miq. Conifere, Westaustralien.

Das Öl der Blätter hat das spez. Gewicht 0,8726 und dreht 41° rechts; n_D^{19} = 1,4736. Das Öl löst sich in 4 T. 90proz. Alkohol. Es besteht fast nur aus d-α-Pinen. Limonen scheint fast völlig zu fehlen. In den 7—8% Ester ist Geranylacetat nachgewiesen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 18.

Thujaöl

aus den Blättern und Zweigenden der Thuja occidentalis L. Das dünnflüssige Öl ist farblos oder gelb bis gelbgrün. Sein eigentümlich campherartiger Geruch erinnert an Rainfarn; der Geschmack ist bitter. Die Dichte beträgt 0,915—0,935, $[\alpha]_D$ = —5 bis —14°. Das Öl löst sich in 3—4 T. 70proz. Alkohol; die Hauptmenge destilliert bei 180—205°. Im Vorlauf befindet sich Ameisensäure und Essigsäure. Das eigentliche Öl besteht aus d-Pinen, l-Borneol und seinem Essigsäureester, l-Fenchon und d-Thujon.

Literatur:

Jahns, Archiv d. Pharmazie **221**, 748 [1883].
Schweizer, Journ. f. prakt. Chemie **30**, 376 [1843]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 398 [1844].

Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 99 [1892]; **275**, 182 [1893]; **279**, 384 [1894]; Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wissensch. in Göttingen **1905**, I, 11.
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 895 [1894].

Öl von Thuja plicata. Nordamerika.

Das Öl der lufttrockenen Blätter riecht terpenartig, hat das spez. Gewicht 0,9—0,93 und ist optisch schwach rechts- oder linksdrehend. $n_D^{20} = 1,45721$. Es löst sich in 1,2 T. 80 proz. Alkohol und siedet zwischen 150—225°, 75% zwischen 190 und 203°. An Bestandteilen ist reichlich α-Thujon nachgewiesen, ferner Fenchon, wenig Pinen und ein Bornylester. Aus dem Holz der Thuja plicata wurden weiße, bei 80° schmelzende Krystalle erhalten, die stechend riechen wie das Holz und der Molekularformel $C_{10}H_{12}O_2$ entsprechen.

Literatur:
Blasdale, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 539 [1907].
Brandel u. Dewey, Pharm. Rev. **26**, 248 [1908].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 87.

Cypressenöl

aus den Blättern und Zweigenden von Cupressus sempervirens L.

Eigenschaften: Die gelbliche Flüssigkeit hat das spez. Gewicht 0,88—0,89, $[\alpha]_D = +4$ bis $+14°$ und löst sich in 2—6 T. 90 proz. Alkohol. Das Öl riecht nach Cypressen, sein Rückstand nach Ambra.

Zusammensetzung: 65% des Öles sind Terpene und zwar in erster Linie d-Camphen und d-Sylvestren, daneben d-Pinen und vielleicht Fenchen. Außerdem sind ermittelt 1—2% Cymol, 8% hauptsächlich Terpineolester der Essigsäure und Valeriansäure, 8% Terpenalkohole, wie Geraniol, Citronellol, Sabinol (?), ein ladanumartig riechendes Keton, $Siedep._3 = 80—90°$, l-Cadinen, 15% Cedrol, im Destillationswasser aber noch Methylalkohol, Diacetyl, Furfurol. Das französische Cypressenöl, bei dessen Gewinnung auch noch Früchte mitdestilliert werden, hat ein niedrigeres spez. Gewicht, 0,868—0,878 und ist stärker optisch rechtsdrehend.

Verwendung: Das Öl wird als ausgezeichnetes Mittel gegen Keuchhusten empfohlen.

In den Gärten der Riviera findet sich oft eine Cupressus Lambertiana. Ihr gelbgrünes, nach Melissen riechendes Öl ist in den physikalischen Konstanten dem anderen französischen Cypressenöl ähnlich. Das spez. Gewicht ist 0,865, $[\alpha]_D = 31° 53'$. Die Esterzahl ist 13,9, nach der Acetylierung 50,82. In 80 proz. Alkohol ist das Öl nur trüb, in 1/2 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol klar löslich.

Literatur:
Bravo, Deutsche med. Ztg., Ref. **13**, 45 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 7; **1895**, I, 22; **1903**, I, 23; **1904**, I, 30; II, 20; **1905**, I, 84; **1910**, I, 36.
Soltmann, Therapie der Gegenwart (März) **1904**.

Mexikanisches Sumpfcypressenöl

von Taxodium mexicanum Carr. Das wahrscheinlich aus den Blättern gewonnene Öl ist hellbraun und riecht wie Terpentinöl. Spez. Gewicht 0,8685, $[\alpha]_D = -10° 20'$, $n_D^{20} = 1,46931$, Säurezahl 0,5, Esterzahl 5,7. Das Öl löst sich in 1/4 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel u. Co., Leipzig, **1909**, I, 100.

Öl von Chamaecyparis Lawsoniana Parl. Cupressinee Holstein.

Das citronengelbe Öl erinnert im Geruch an Sadebaum- und Cypressenöl. Es hat das spez. Gewicht 0,9308, $[\alpha]_D = +23° 48'$, $n_D^{20} = 1,488$, Säurezahl 3,7, Esterzahl 61,6, nach der Acetylierung 78,8, und löst sich in 1/2 T. 90 proz. Alkohol. An Bestandteilen wurden nur geringe Mengen Aldehyd, vielleicht Laurinaldehyd ermittelt.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 134.

Wacholderbeeröl.

Die eine Stammpflanze des Öles Juniperus communis L. ist über die ganze nördliche Erde verbreitet, die andere ihr sehr ähnliche, Juniperus oxycedrus L., kommt wildwachsend nur am Mittelmeer, ostwärts bis zum Kaukasus, westwärts bis Madeira vor. Das Holzöl dieser Pflanzen war schon im Altertum bekannt.

Eigenschaften: Das farblose oder blaßgrüne Öl der Beeren ist dünnflüssig mit eigenartigem Terpentingeruch und aromatischem, brennendem, etwas bitterlichem Geschmack. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,865 und 0,882; Cederwacholderöl aus Istrien und Dalmatien hat die Dichte 0,851—0,854. Die optische Drehung ist selten schwach rechts, meist schwach links bis —11°. Das minderwertige ungarische Öl dreht 18° nach links und hat die Dichte 0,862—0,868, englisches Öl hat das spez. Gewicht 0,870—0,900 und $[\alpha]_D = +1$ bis —10°, $n_D = 1{,}4820$—1,4880. In 8—10 T. 90proz. Alkohol ist das Öl meist löslich; mischbar ist das Wacholderbeeröl mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Amylalkohol.

Zusammensetzung: Nachgewiesen sind in dem Öle Pinen, Camphen, Cadinen und Terpinenol-4. Außerdem wurden noch kleine Krystalle, Schmelzp. 166°, isoliert. Verseifungszahl vor dem Acetylieren ist 3,3—3,7 und nachher 18,3—22,9. In Eigenschaften und der Zusammensetzung werden innerhalb der Öle gleicher Herkunft große Schwankungen beobachtet.

Verwendung: Außer zu gewerblichen Zwecken dient das Öl als Arzneimittel, vor allem in der Veterinärpraxis.

Kadeöl ist das in Südfrankreich empyreumatisch gewonnene Öl der Früchte von Juniperus Oxycedrus L.

Literatur nach 1800:

Buchner, Repertorium d. Pharmazie **22**, 425 [1825].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 288 [1885].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 43; **1895**, II, 46; **1910**, II, 126.
Kremel, Pharmaz. Post **21**, 823 [1888].
Stroecker, Pharmaz. Post **38**, 236 [1905].
Rodié, Rev. gén. Chim. **9**, 444 [1906].
Bird, Pharmaz. Journ. **79**, 130 [1907].
Umney u. Bennet, Pharmaz. Journ. **79**, 131 [1907].
Parry, Chemist and Druggist **71**, 355.

Öl von Juniperus Phoenicea L.

Eigenschaften: Das aus den zum Teil blühenden Zweigen destillierte Öl ist schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,863—0,892. Es ist hellgrünlichgelb gefärbt und riecht ähnlich wie Wacholderbeeröl.

Zusammensetzung: 87,5% des Öles sind Pinen, außerdem wurden in dem Rest der insgesamt 92% ausmachenden Terpenfraktion noch ganz wenig l-Camphen und Phellandren nachgewiesen. Die 6,5% Schlußfraktion mit dem spez. Gewicht 0,946 bei 15° und ganz schwacher optischer Linksdrehung enthielt ca. 5% an Essigsäure und Capronsäure gebundenen und 20% freien Alkohol. Außerdem ca. 0,0166% eines vermutlich neuen Aldehyds.

Literatur:

Umney u. Bennett, Pharmaz. Journ. **75**, 827 [1905].
Rodié, Bulletin de la Soc. chim. [III] **35**, 922 [1906]; [IV] **1**, 493 [1907].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 45; **1906**, II, 70.

Sadebaumöl

aus den Blättern und Zweigenden der in der gemäßigten Zone von Europa und Asien einheimischen Juniperus Sabina L.; hauptsächlich in Tirol und Südfrankreich gewonnen.

Eigenschaften: Das flüssige Öl ist farblos oder gelblich, riecht unangenehm betäubend und schmeckt campherartig bitter und stechend. Es löst sich in $^1/_2$ T. 90proz. und in 15—20 T. 80proz. Alkohol. $[\alpha]_D = +42$ bis $+60°$. Es siedet zwischen 175 und 250°.

Zusammensetzung: Es enthält 10% Sabinol, daneben Citronellol und 40—44% stark rechts drehendes Sabinolacetat, außerdem den Sabinolester einer bei 255° und einer bei

260° siedenden Säure ($C_{20}H_{36}O_5$ [?] und $C_{14}H_{16}O_8$ [?]), Cadinen, n-Decylaldehyd und einen Aldehyd oder ein Keton, Siedep. 127—129°, ferner Geraniol, Dihydrocuminalkohol und α-Terpinen.

Verfälschung: Der an französischem Öl häufig beobachtete Zusatz von Terpentinöl vermindert die Löslichkeit in Alkohol, macht das Öl leichter, wendet die optische Drehung nach links und erniedrigt den Estergehalt.

Zum Fälschen des Sadebaumöls und anderer wird auch das Öl der Juniperus phoenicea L. benutzt.

Literatur nach 1800:

Dumas, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 159 [1835].
Grünling, Inaug.-Diss. Straßburg 1879. S. 27.
Levy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3206 [1885].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 82 [1887].
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 1045 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 39; **1900**, I, 40; **1903**, I, 71; **1907**, II, 80; **1908**, I, 84; **1911**, I, 101.
Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2025 [1898]; **33**, 1292 [1900].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1455 [1900].

Cedernholzöl

aus dem Holz der nordamerikanischen Juniperus virginiana L., wie es bei der Bleistiftfabrikation übrig bleibt. Das etwas dickflüssige, bisweilen mit Krystallen durchsetzte Öl ist fast farblos und zeichnet sich durch einen milden, langanhaftenden Geruch aus. Es löst sich in 10—20 T. 90proz. Alkohol. Sein spez. Gewicht ist 0,945—0,960, $[\alpha]_D = -30°$ bis $-40°$, $n_D^{17} = 1,505$. An Bestandteilen sind Cedren und Cedrol nachgewiesen. Wegen seines schwachen Geruchs und seiner Billigkeit wird das Öl häufig zum Fälschen anderer Öle benützt.

Das einstweilen praktisch noch bedeutungslose citronengelbe Holzöl der Cedrus Libani Barr. riecht angenehm balsamisch nach Methylheptenon und Thujon und hat das spez. Gewicht 0,9427, $[\alpha]_D = +80° 20'$, $n_D^{20} = 1,51254$. Säurezahl 0,5, Esterzahl 3,0, nach dem Acetylieren 19,8. Das Öl löst sich in 5—6 T. 90proz. Alkohol und siedet in der Hauptsache zwischen 270 und 290°.

Das Holzöl einer Abart der Libanonceder, der Cedrus atlantica, ist eine hellbraune, dickliche, balsamisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,9508—0,9517. Es dreht bis 60° rechts und ist in 3—8,5 T. 90proz. Alkohol löslich. $n_D^{20} = 1,51191$. 80% des Öles sieden von 270—295°. Außer d-Cadinen sind nachgewiesen ca. 16% eines Alkohols $C_{15}H_{26}O$ und 5% eines als Geruchsträger erkannten Ketons $C_9H_{14}O$. Im Vorlauf fand sich Aceton.

Literatur:

Walter, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 247 [1841].
Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie **4**, 378.
Chapman u. Burgess, Proc. Chem. Soc. **168**, 140 [1896].
Rousset, Bulletin de la Soc. chim. [III] **17**, 485 [1897].
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. [1899]. S. 357.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 41.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1901**, I, 61; **1903**, II, 100; **1909**, II, 130.
Grimal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 582, 1057 [1902].
Deußen, Archiv d. Pharmazie **241**, 149 [1903].
Semmler u. Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3521 [1907].

Ostafrikanisches Cedernholzöl

stammt aus dem Holz von Juniperus procera Hochst.

Das Öl von Sägespänen war eine dunkelgelbbraune Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,9876, $n_D^{20} = 1,50893$. Die Säurezahl war 14,9, die Esterzahl 8,4, nach dem Acetylieren 70. Das Öl löste sich in 1,6 T. 80proz. Alkohol.

Das Öl der Holzbrettchen war halbfest und mit bei 86—87° schmelzenden Krystallen von Cederncampher durchsetzt. Das von den Krystallen abgesaugte Öl hatte das spez. Gewicht 1,0289, $n_D^{20} = 1,51011$, die Säurezahl 27,06, die Esterzahl 7,93, nach dem Acetylieren 89,6. Das Öl löste sich in 2 T. 80proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 105.

Cedernblätteröl.

Das Blätteröl der Juniperus virginiana L. hat einen angenehmen süßlichen Geruch. Spez. Gewicht 0,887, $[\alpha]_D = +59° 25'$. Sein Hauptbestandteil ist Limonen, daneben ist noch Cadinen, Borneol und Bornylester nachgewiesen. Verseifungszahl ist 10,9, nach dem Acetylieren 39,1.

Das aus Amerika stammende, thujaähnlich riechende Cedernblätteröl des Handels ist ein Mischdestillat der Blätter von Juniperus virginiana L., Thuja occidentalis und anderen Coniferen und von stark wechselnder Beschaffenheit. Es ist linksdrehend, —3° 40′ bis —24° 10′, und hat das spez. Gewicht 0,863—0,920.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 56; **1898**, I, 13.

Öl von Cryptomeria japonica, Conifere.

Das gelbe Öl hat das spez. Gewicht 0,9453, $[\alpha]_D = -23° 1'$. Säurezahl 0, Esterzahl 3,88, und enthält ca. 40% Alkohole und 60% Sesquiterpene. Isoliert wurden Cadinen, ein bei 162—163° unter 10 mm Druck siedender Sesquiterpenalkohol und eine Verbindung $C_{30}H_{48}O$.

Literatur:

Kimoto, Bulletin of the College of Agricult. (Tokyo) **4**, 403 [1902].
Keimatsu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1905**, 189.
Kimura, Berichte d. Deutsch pharm. Gesellschaft **19**, 369 [1909].

Palmarosaöl

in Vorderindien und dem tropischen Westafrika aus den Blättern von Andropogon Schoenanthus L. nach neueren Angaben von Cymbopogon Martini Stapf var. Motia (d. h. wie eine Perle) gewonnen, einer im Gegensatz zum Gingergras auf feuchtem Boden gedeihenden Grasart.

Eigenschaften: Das farblose oder hellgelbe Öl riecht angenehm rosenähnlich. Es löst sich in 3 T. 70 proz. Alkohol. Sein spez. Gewicht schwankt zwischen 0,888 und 0,896; optisch dreht es bald schwach rechts, bald schwach links, nie über 2°. $n_D^{20} = 1{,}472-1{,}474$.

Zusammensetzung: Zu 76—93% besteht das Öl aus Geraniol, wovon 5—11% mit Essigsäure oder Capronsäure verestert sind. Außerdem sind noch 1% Dipenten nachgewiesen, Spuren Methylhepten und Methylheptenon.

Ein auf den Westindischen Inseln aus Andr. Schoenanthus destilliertes Öl hatte die Dichte 0,9315 und drehte 3° nach rechts; seine Verseifungszahl entsprach 20,2% Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und es bestand zu 48,2% aus Aldehyd.

Verfälschung: Gefälscht wird das Öl vielfach mit Gurjunbalsamöl, Cedernöl, Terpentinöl, Petroleum, Cocosnußöl. Es verliert dadurch an seiner Löslichkeit in Alkohol. Am sichersten aber geht man, wenn man den Alkoholgehalt durch Acetylieren und Bestimmen der Verseifungszahl ermittelt.

Literatur:

Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica, Part. VI, 558.
Jacobsen, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 232 [1871].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 22; **1889**, I, 20; **1890**, II, 23; **1898**, II, 29, 67; **1902**, II, 52; **1905**, I, 39; **1909**, I, 50; II, 83.
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1098 [1890].
Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 321 [1896].
Flatau u. Labbé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1725 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [III], **19**, 633 [1898]
Burkill, Journ. of the Asiatic Soc. of Bengal, März 1909, **5**, Nr. 3 (N. S.).

Gingergrasöl.

Unter diesem Namen kam früher ein sehr minderwertiges, oft bis zu 90% mit Terpentinöl versetztes Palmarosaöl in den Handel. In neuerer Zeit hat sich aber die Qualität des Öles bedeutend gehoben. Als seine Stammpflanze ist Cymbopogon Martini Stapf var. Sofia

(d. h. minderwertig), ein im Gegensatz zu der Varietät Motia auf trockenem Boden gedeihendes Gras, in Vorderindien anzusehen.

Eigenschaften: Spez. Gewicht 0,937—0,954. $[\alpha]_D = +15°$ bis $+39°$ und $-19°$ bis $-28°$. Verseifungszahl 24; dieselbe nach dem Acetylieren 166. Nur teilweise in 2,3 T. 70 proz. Alkohol löslich.

Zusammensetzung: Die Hauptmenge des Öles siedet unter 10 mm Druck um 106° und ist ein Gemenge von Geraniol, einem dem Dihydrocuminalkohol ähnlichen und einem dritten Alkohol. An Terpenen sind aufgefunden d-Phellandren, d-Limonen, Dipenten; quantitativ unbedeutend sind ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, i-Carvon und eine Säure, Schmelzp. 106°.

Literatur:

Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 326 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 52; II, 41; **1905**, I, 34; (vgl. auch Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 459 [1905]); **1907**, I, 20; **1909**, I, 50; II, 83; **1910**, I, 83.
Burkill s. bei Palmarosaöl.
Semmler u. Zaar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 460 [1911].

Öl von Andropogon Schoenanthus var. nervatus, Sudan.

Das bräunliche Öl hat nur schwachen Geruch. Das spez. Gewicht ist 0,9405, $[\alpha]_D = +26° 22'$, $n_D^{20} = 1,49469$, die Säurezahl 4,6, Esterzahl 9,3, nach dem Acetylieren 99,1. Das Öl löst sich in 0,5 und mehr Teilen 80 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 19.

Lemongrasöl

wird in Ostindien aus Cymbopogon flexuosus Stapf, in Westindien aus Cymbopogon citratus Stapf gewonnen.

Eigenschaften: Das rötlichgelbe bis braunrote, leichtflüssige Öl hat das spez. Gewicht 0,891—0,905 und ist optisch schwach aktiv. Es löst sich schon in 2 T. 70 proz. Alkohol. Westindisches Öl ist schwer löslich. Es riecht und schmeckt nach Citronen.

Ein aus frischem Gras in Jamaika destilliertes Öl war etwas leichter, 0,8897; deutsch-ostafrikanisches Öl mit ca. 60% Aldehyd schwerer, 0,9123; ebenso Öl aus Saigon mit 82% Aldehyd, 0,917. Öl von den deutschen Südseekolonien hatte das spez. Gewicht 0,885—0,892 und enthielt 65—78% Citral.

Javalemongrasöl gibt nach längerem Stehen nur noch eine stark getrübte Lösung. Zu den schwer löslichen Ölen gehört auch das in Ostbengalen gewonnene, optisch aktive Öl vom spez. Gewicht 0,912 mit ca. 83% Aldehyd.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles, 70—85%, ist Citral; außerdem sind vielleicht noch Spuren Citronellal und eines isomeren Citrals anwesend. Nachgewiesen ist ferner noch Methylheptenon, Geraniol, Linalool, n-Decylaldehyd, Dipenten und nicht ganz sicher Limonen.

Verwendung: In Indien wird es als eine Art Universalarznei, besonders auch als Mittel gegen Cholera, innerlich und äußerlich angewendet.

Literatur:

Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica, Part. VI, 564.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, II, 7; **1894**, II, 32; **1896**, I, 68; **1898**, II, 66; **1901**, I, 40; **1908**, II, 76; **1910**, I, 68; **1911**, II 59.
Dodge, Amer. Chem. Journ. **12**, 553 [1890]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 90 [1891].
Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 983 [1894]; **121**, 1159 [1895].
Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1957 [1895].
Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2126 (Anm.), 2133 [1895].
Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 821, 3278, 3297, 3324 [1898]; **32**, 107, 115 [1899]; Chem.-Ztg. **22**, 1086 [1898].
Stiehl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 51 [1898].
Doebner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1891, 3195 [1898].
De Jong, Zeitschrift Teysmannia **1907**, Nr. 8.
Bull. Imperial Institut **6**, 108 [1908].
Preuß, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **19**, 25 [1909].
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4**, A., 111, 118 [1909].
Jowitt, Pickles u. Stapf, Bull. Imperial Institut **8**, 144 [1910].

Vetiveröl.

Die Handelsware ist das in Europa destillierte Öl der aus Indien exportierten Wurzel von Andropogon muricatus Retz. In Indien selbst wird das Gras meist nur unter Zusatz von Sandelholz oder Sandelholzöl destilliert.

Eigenschaften: Es ist ein außergewöhnlich zähes und dickes, braungefärbtes Öl, das bei Zimmertemperatur schwerer als Wasser ist. Es ist optisch rechtsdrehend, ca. $+25°$, und löst sich in $1^1/_2$—2 T. 80 proz. Alkohol. Mit mehr Alkohol entsteht Trübung.

Das auf der Insel Réunion gewonnene Öl ist leichter und flüchtiger.

Zusammensetzung: Nachgewiesen ist ein Ester, $Siedep._{10} = 160°$ ($C_{15}H_{23}O_4 \cdot C_{15}H_{25}$), ein Ester der Benzoesäure, ein Sesquiterpen und im Destillationswasser Methylalkohol, Diacetyl, Furfurol.

Ein Muster aus Ostafrika hatte Säurezahl 16,06, Esterzahl 12,16 und Verseifungszahl nach dem Acetylieren 142,35.

Literatur:

Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica, Part. VI, 571.
Sauer, Odorographia, Vol .I, 309.
Peckolt, Katalog z. Nationalausstellung in Rio 1866. S. 22, 48.
Peckolt, Pharm. Rundschau (Neuyork) **12**, 110 [1894].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 59; **1897**, II, 62; **1905**, I, 85.
Genvresse u. Langlois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1059 [1902]; Chem.-Ztg. **26**, 501 [1902].

Öl von Mumutawurzelknollen, Andropogonart, Samoa.

Das braune Öl erinnert im Geruch an Vetiver. Sein spez. Gewicht ist 0,9845, $[\alpha]_D = +41° 50'$, $n_D^{20} = 1,51505$, Säurezahl 0,9, Esterzahl 13,3, nach dem Acetylieren 65,2. Es löst sich in 1 und mehr Teilen 85 proz. Alkohol.

Citronellöl.

Die Hauptmasse des Handelsöles ist das auf Ceylon destillierte „Lena-Batu"-Öl und stammt von Cymbopogon Nardus Rendle, lenabatu.

Eigenschaften: Das spez. Gewicht des gelben oder braunen, manchmal auch von Kupfer grüngefärbten, angenehm und sehr anhaftend riechenden Öles beträgt 0,900—0,920. $[\alpha]_D = -5°$ bis $-20°$. Gelegentlich wird auch von einem schwach rechtsdrehenden, sonst aber ganz normalen Öle berichtet. Es löst sich in 2 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Zu 30—60% besteht das Öl aus Geraniol, zu 10—20% aus Citronellal, das als Geruchsträger anzusehen ist. Außerdem sind nachgewiesen 1—2% l-Borneol und Linalool, 8% Methyleugenol, ferner Methylheptenon, Essigsäure- und Valeriansäureester, Camphen, l-Limonen, Dipenten, ein leichtes und ein schweres Sesquiterpen.

Verfälschung: Für die Qualität des oft mit fettem Öl und Petroleum, Alkohol, Aceton usw. verfälschten Öles ist der Geraniolgehalt maßgebend. Beim einfachen Acetylieren ist zu beachten, daß man neben dem Geraniol auch gleichzeitig das Citronellal bestimmt, das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Isopulegolester übergeführt wird.

Eine unter dem Namen „Schimmels Test" bekannte Probe besteht darin, daß Citronellöl mit 1—2 T. 80 proz. Alkohol bei 20° eine klare Lösung geben soll, die auch bei Zusatz bis zu 10 T. 80 proz. Alkohol klarbleiben muß oder höchstens eine geringe Opalescenz zeigen darf. Eine Verschärfung dieser Probe besteht darin, daß ein Öl ihr auch standhalten muß, wenn es mit 5% russischem oder amerikanischem Petroleum versetzt ist.

Nach seiner Zusammensetzung (15,5% Aldehyd und 53% Gesamtalkohol) gehört auch ein auf den Westindischen Inseln destilliertes, optisch fast inaktives Öl einer Andropogon-Nardus-Varietät von der Dichte 0,9038 hierher.

Auch ein als „Java lemon olie" eingeführtes Öl mit der Dichte ca. 0,89, $[\alpha]_D = +10$ bis $+14°$, $n_D^{20} = 1,4646$ bis 1,4649 ist wohl als Citronellöl anzusehen, obwohl es geraniolfrei zu sein scheint. Es zeichnet sich durch seinen Gehalt an l-Citronellal aus, während bisher nur die d-Modifikation in ätherischen Ölen gefunden worden war. Der Gesamt-$C_{10}H_{18}O$-Gehalt beträgt ca. 50%. Außerdem enthält das Öl Cineol und wahrscheinlich Limonen und Dipenten.

Im eigentlichen Java-Citronellöl ist das Vorkommen von Citronellal, Citral, Geraniol und d-Citronellol und wohl auch Methyleugenol festgestellt.

Ein aus Jamaika stammendes Citronellöl, Dichte 0,8947, $[\alpha]_D = -4° 15'$, $n_D^{20} = 1,47098$, bestand zu 86,4% aus $C_{10}H_{18}O$. Davon waren 25,43% Citronellal.

Auch das Citronellöl von den deutschen Südseeinseln enthielt 78—86% Geraniol und Citronellal.

Beste Qualität des Citronellöles, von Cymbopogon Winterianus Jowitt stammend, ist das in Singapore und auf Java destillierte „Mahapangiriöl" mit bis 91% acetylierbarem Anteil, darunter 50,45—55,34% Citronellal, 38,15—38,87% Geraniol, 0,8% Methyleugenol. Das spez. Gewicht ist 0,886—0,900, $[\alpha]_D = -0° 34'$ bis $-3°$, $n_D^{20} = 1,46862$. Es löst sich in 1 T. und mehr 80proz. Alkohol.

Literatur:

Stenhouse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **50**, 157 [1844]. — Vgl. Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 323 [1896].

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872]; Pharm. Journ. (London) [III] **2**, 746 [1872]; Jahresber. d. Chemie **1872**, 815.

Wright, Pharm. Journ. (London) [III] **5**, 233 [1874].

Kremers, Proc. Amer. Pharm. Assoc. **35**, 571 [1887].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, II, 17; **1889**, II, 21; **1893**, II, 11; **1894**, I, 15; **1895**, I, 21; **1898**, II, 17; **1899**, II, 12; **1900**, I, 11, II, 11; **1902**, I, 13, II, 52; **1903**, I, 21; **1908**, I, 28; **1909**, I, 33; **1910**, I, 29.

Dodge, Amer. Chem. Journ. **11**, 456 [1889].

Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 210 [1891].

Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **21**, 922 [1891].

Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 16 [1894].

Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 913 [1896].

Winter, Chemist and Druggist **52**, 646 [1898].

Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 373.

Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indië **1907**, 67.

De Jong, Zeitschrift Teysmannia **1908**.

Preuß, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 25 [1909].

Stapf, Bull. of Miscellaneous Information, Royal Bot. Gardens, Kew **1906**, Nr. 8, 297.

Jowitt, Annals of the Roy. Bot. Gardens, Paradeniya **4**, Teil IV, S. 185, Dez. 1908.

Eaton, Chemist and Druggist **75**, 2 [1909].

Jowitt, Pickles u. Stapf, Bull. Imperial Institut **8**, 144 [1910].

De Jong, Chemist and Druggist **78**, 20 [1911].

Managrasöl.

Wildes Managras ist die Mutterpflanze des Citronellgrases und kommt auf Ceylon in 2 Varietäten vor.

1. Öl von Cymbopogon Nardus var. Linnaei hat das spez. Gewicht 0,894—0,926, $[\alpha]_D = +4° 54'$ bis $-6° 32'$ und enthält 43,5—64,7% Gesamtgeraniol.

2. Öl von Cymbopogon Nardus var. confertiflorus hat das spez. Gewicht 0,900—0,929, $[\alpha]_D = +12° 12'$ bis $-2° 11'$, und enthält 39,1—64,2% Gesamtgeraniol.

Literatur:

Jowitt, Pickles u. Stapf, Bull. Imperial Institut **8**, 144 [1910].

Delftgrasöl

aus Cymbopogon polyneuros Stapf.

Das Öl ist gelblich bis rötlichbraun, riecht eigentümlich und hat das spez. Gewicht 0,936—0,951, $[\alpha]_D = +30° 53'$ bis $+55° 15'$. Es löst sich in 1 T. 80proz. Alkohol und enthält 38,7—51,8% acetylierbare Bestandteile.

Literatur:

Jowitt, Pickles u. Stapf, Bull. Imperial Institut **8**, 144 [1910].

Öl von Andropogon intermedius, Java

hat das spez. Gewicht 0,889 bei 26° und dreht optisch 21° 52' links.

Literatur:

Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indië **1907**, 67.

Öl von Andropogon odoratus Lisboa

hat, aus frischem Material destilliert, das spez. Gewicht 0,915 und riecht ähnlich wie Fichtennadelöl. Das Handelsöl ist dunkelrot und schwerer, 0,931 bei 31°. Das optische Drehungsvermögen ist in jedem Fall ca. —23°.

Literatur:

Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica, Part. VI, 571.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 44.

Kamelgrasöl

aus trockenem Andropogon laniger Desf. hat das spez. Gewicht 0,915 bei 15° und $[\alpha]_D = +34° 38'$. Es siedet zwischen 170° und 250°. Sein Phellandrengehalt bestimmt seinen besonderen Geruch.

Literatur:

Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica, Part. VI, 571.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 44.

Kalmusöl

aus der Wurzel von Acorus calamus L.

Eigenschaften: Es ist ein dickflüssiges, gelbes Öl, das campherartig riecht und bitterlich brennend, gewürzig schmeckt. Spez. Gewicht 0,960—0,970. $[\alpha]_D = +10°$ bis $+31°$. In 90proz. Alkohol löst es sich in jedem Verhältnis.

Zusammensetzung: Es siedet zu 30% von 170—275°, zu 60% von 275—300°. Nachgewiesen sind 5% Terpene, 2,5% Sesquiterpen, Eugenol, Asaron, ein hochsiedendes Phenol, eine cineolartige Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$, Schmelzp. 167° (Calameon), freie Fettsäuren. Schließlich destilliert ein tiefbraunes Öl. Verseifungszahl ist 16—20, nach dem Acetylieren 40—50.

Verwendung: Früher wurde es als Arznei verwendet. Heute dient es nur noch gewerblichen Zwecken.

Verfälschung: Verfälscht wird es mit Terpentinöl, Cedernöl, Gurjunbalsamöl. Alle 3 setzen die Löslichkeit des Öles herab, das Terpentinöl außerdem noch das spez. Gewicht und das Drehungsvermögen.

Das Krautöl von Acorus calamus L. ist dem Wurzelöl sehr ähnlich.

Das Öl aus der viel ölreicheren japanischen Kalmuswurzel ist schwerer als das deutsche, 0,992, und siedet von 210—290°. Der Träger des Kalmusgeruchs findet sich in den ersten Fraktionen. Das japanische Öl ist schon in 500 T. 50proz. Alkohol löslich, das deutsche erst in 1000 T.

Öle aus Java haben das spez. Gewicht 1,06—1,08, sind schwach rechtsdrehend und lösen sich unter schwacher Paraffinabscheidung schon in 1—1,5 T. 70proz. Alkohol, die Esterzahl ist 9—12.

Literatur:

Wedel, De Calamo aromatico. Dissertatio. Jenae 1718.
Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **18**, II, 122 [1809].
Martius, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **4**, 264, 266 [1832].
Schnedermann, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 374 [1842].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Kurbatow, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 4 [1874].
Flückiger, Pharmakognosie **1891**, 352.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 7; **1895**, I, 15; **1897**, I, 8; **1899**, II, 8; **1902**, II, 14; **1909**, I, 21.
Thoms u. Beckstroem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1021 [1901].
v. Soden u. Rojahn, Pharm. Ztg. **46**, 243 [1901].
Beckstroem, Inaug.-Diss. Berlin 1902.
Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indië **1907**, 67.

Sabadillsamenöl

aus dem Samen der Sabadilla officinalis.

Das spez. Gewicht des Öles liegt zwischen 0,902 und 0,928. Es siedet zwischen 190 und 250°.

An Bestandteilen ist nachgewiesen: Oxymyristinsäure und Veratrumsäure, wahrscheinlich als Methyl- und Äthylester, außerdem niedere aliphatische Aldehyde.

Literatur:

Opitz, Archiv d. Pharmazie **229**, 265 [1891].

Aloeöl

von Aloë vulgaris Lam. oder Aloë barbadensis ist hellgelb, leichtflüssig, siedet zwischen 266 und 271° und hat das spez. Gewicht 0,863.

Literatur:

T. u. H. Smith & Co., London, Pharm. Journ. (London) [III] **10**, 613 [1880].

Vgl. auch Boorsma, Bull. du Dep. de l'Acriculture aux Indes Neerlandaises **1907**, Nr. 7, S. 1.

Xanthorrhoeaharzöl

aus dem gelben Harz der australischen Xanthorrhoea hastile R. Br.

Das gelbe, storaxähnlich riechende Öl hat die Dichte 0,937, $[\alpha]_D = -3° 14'$.

Im Öl wurden ca. 20% Zimtsäure teils frei, größtenteils aber gebunden nachgewiesen, außerdem Styrol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 66.

Knoblauchöl

aus Allium sativum L.

Das gelbe, intensiv riechende Öl von der Dichte 1,046—1,057 ist optisch inaktiv.

Sicher nachgewiesen sind an Bestandteilen ca. 6% Disulfid $C_6H_{12}S_2$, wahrscheinlich $C_3H_5S—SC_3H_7$, 60% Disulfid $C_3H_5S—SC_3H_5$, 20% einer Verbindung $C_3H_5S—S—SC_3H_5$. Im Rückstand möglicherweise $C_6H_{10}S_4$.

Literatur:

Wertheim, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 289 [1844].

Beckett u. Wright, Journ. Chem. Soc. **1**, 1 [1876]; Ref. Jahresber. d. Chemie **1876**, 398.

Semmler, Archiv d. Pharmazie **230**, 434 [1892].

Rindqvist, Sundviks-Festschrift nach Apoth.-Ztg. **25**, 105 [1910].

Zwiebelöl

aus Allium cepa L.

Das dunkelbraune, dünnflüssige Öl von der Dichte 1,036 bei 19° und $[\alpha]_D = -5°$, siedet unter 10 mm Druck bei 64—125°.

Hauptbestandteil ist ein Disulfid $C_6H_{12}S_2$. Daneben finden sich noch ein höheres Sulfid und weitere schwefelhaltige Körper.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 44.

Semmler, Archiv d. Pharmazie **230**, 443 [1892].

Bärlauchöl

aus Allium ursinum L.

Das dunkelbraune Öl, das sich durch einen hohen Lichtbrechungsexponent auszeichnet, riecht nach Knoblauch und schmeckt brennend scharf. Sein spez. Gewicht bei 13° ist 1,015. Es siedet zwischen 95 und 106° und ist größtenteils Vinylsulfid. Daneben enthält es Vinylpolysulfid, ein Mercaptan und einen Aldehyd unbekannter Art.

Literatur:

Semmler, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 90 [1887].

Hyazinthenöl.

Das mittels Extraktion gewonnene Öl ist nur unvollkommen untersucht. Als Bestandteil charakterisiert ist Benzylbenzoat. Vielleicht ist auch freier Benzylalkohol und veresterter Zimtalkohol im Öl enthalten. Die Fluorescenz rührt von einer stickstofffreien Base her.

Literatur:

Enklaar, Chem. Weekblad **7**, 1 [1910].

Safranöl

aus Crocus sativus L. Durch Wasserdampfdestillation im Kohlensäurestrom gewonnen.

Das gelbe, dünnflüssige Öl wird an der Luft dickflüssig und bräunt sich.

In der Hauptsache besteht es aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Es entsteht auch bei der hydrolytischen Spaltung des Safranbitters, des Picrocrocins, das mit 1 H_2O in 3 Mol. Crocose $C_6H_{12}O_6$ und 2 Mol. Terpen zerfällt.

Literatur nach 1800:

Bouillon, Lagrange u. Vogel, Annales de Chim. **80**, 185 [1811]; Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **21**, I, 206 [1812].

Aschoff, Berl. Jahrb. f. Pharm. **1818**, 51.

Henry, Journ. d. Pharmazie **7**, 400 [1821]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **6**, 65 [1822]; Berl. Jahrb. f. Pharmazie **24**, I, 160 [1822].

Quadrat, Journ. f. prakt. Chemie **56**, 68 [1852].

Weiß, Journ. f. prakt. Chemie **101**, 65 [1867].

Stoddart, Pharm. Journ. (London) [III] **7**, 238 [1876].

Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2228 [1884].

Irisöl

hauptsächlich aus der Wurzel von Iris florentina L., seltener und in wenig guter Qualität von Iris germanica L. und Iris pallida L. gewonnen.

Das bei ca. 50° flüssige, gelbe bis gelbbraune Öl erstarrt bei Zimmertemperatur zu einer ziemlich harten, gelblichen Masse.

Es besteht zu 85—90% aus Myristinsäure. Der Geruchsträger ist das Iron. Außerdem sind nachgewiesen Myristinsäuremethylester, Ölsäure und Ölsäureester sowie Ölsäurealdehyd. Der flüssige Anteil des Öles hat das spez. Gewicht 0,93, dreht optisch 20—30° rechts und löst sich in 1—2 Volumen 80 proz. Alkohol. In den Cohobationswässern der Destillation wurden noch Acetaldehyd, Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl nachgewiesen.

Im Handel wird das Irisöl bisweilen frech gefälscht.

Das gelbe Wurzelöl der nordamerikanischen Iris versicolor L. riecht immer etwas unangenehm und scharf, ist optisch inaktiv und hat das spez. Gewicht 0,941. An Bestandteilen wurde nur Furfurol nachgewiesen.

Literatur:

Vogel, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **1**, 483 [1815]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **24**, II, 64 [1815].

Dumas, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **21**, 191 [1835]; Lieb. Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 158 [1835].

Tiemann u. Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2675 [1893].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 45; **1908**, I, 55; II, 62.

Merling u. Welde, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 119 [1909].

Power u. Salway, Amer. Journ. of Pharmacy **83**, 2 [1911].

Ätherisches Cocosnußöl

ist ein übelriechendes Öl, dreht 0° 28′ nach rechts und enthält neben mitgerissenem fetten Öl 0,7% Säuren, 12% Alkohole, nämlich d-Methylheptylcarbinol und d-Methylnonylcarbinol, ferner Methylheptyl-, Methylnonyl- und Methylundecylketon und eine kleine Menge eines optisch aktiven Aldehyds.

Literatur:

Heller u. Lassier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1013 [1910]; **151**, 697 [1910].

Curcumaöl

aus der Wurzel der in Südasien einheimischen Curcuma longa L.

Das orangegelbe, etwas fluorescierende, flüssige Öl hat das spez. Gewicht ca. 0,94, $[\alpha]_D = -8{,}6°$ bis $-23°$, $n_D^{20} = 1{,}512$ und ist in $^1/_2$—1 T. 90 proz. Alkohol löslich. Mit mehr Alkohol trübt sich die Lösung wieder. Richtig zum Sieden kommt das Öl erst bei über 250°.

Nachgewiesen ist außer Phellandren ein bei 285—290° siedender Alkohol Turmerol $C_{19}H_{28}O$.

Ein von Schimmel & Co. aus der rohen Wurzel destilliertes Öl hatte die Dichte 0,9013 bei 20° und siedete zu 80% unter 10 mm Druck zwischen 150 und 160°.

Literatur:

Bolley, Suida u. Daube, Journ. f. prakt. Chemie **103**, 474 [1868].
Ivanow-Gajevsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1102 [1872].
Flückiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 470 [1876].
Jackson u. Menke, Amer. Chem. Journ. **4**, 368 [1882]; Pharm. Journ. (London) [III] **13**, 839 [1883].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 17.
Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4909 [1907].
Rupe, Luksch u. Steinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2515 [1909].
Rupe u. Steinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3465 [1910].

Zitweröl.

Das dicke, dunkelgrüne, leicht fluorescierende Öl der in Ceylon gesammelten Wurzelknollen der Curcuma Zedoaria Roscoe riecht nach Ingweröl und Campher. Sein spez. Gewicht ist 0,990—1,01. Zitwerwurzelöl von den Philippinen ist etwas leichter. Es löst sich in $^1/_2$—2 T. 80 proz. Alkohol. In der Hauptsache siedet es zwischen 240 und 300° und enthält einen bei 67° schmelzenden, optisch inaktiven Sesquiterpenalkohol. Im Vorlauf ist Cineol nachgewiesen.

Als Zitwersamenöl wird ein Öl der Artemisia Cina mit dem spez. Gewicht 0,924 bis 0,927 bei 20°, $n_D^{20} = 1,4652—1,4666$, $[\alpha]_D = —2° 18'$ bis $—5° 2'$ angeführt. Das Öl siedet von 160—230° und darüber und enthält außer Cineol als Hauptbestandteil kleine Mengen α-Pinen, Terpinen und teils freies, teils verestertes l-Terpineol und Terpinenol sowie ein um 250° siedendes Sesquiterpen.

Literatur nach 1800:

Wallach u. Braß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 291 [1884].
Hell u. Stürke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1970 [1884].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 53.
Schindelmeiser, Apoth.-Ztg. **22**, 876 [1907].
Bacon, Philippine Journ. **4**, A., 132 [1909]; **5**, A., 261 [1910].

Kaempferiaöl

aus der Wurzel von Kaempferia rotunda L.

Das hellgelbe, erst angenehm campherartig, dann estragonähnlich riechende Öl hat bei 26° das spez. Gewicht 0,886—0,894. Die eine Hälfte des cineolhaltigen Öles siedet unter 200°, die andere bei ca. 240°.

Im Öl der Wurzel von Kaempferia Galanga L. ist als Hauptbestandteil p-Methoxyzimtsäureäthylester nachgewiesen. Der flüssige Anteil besteht zu $^1/_4$ aus Zimtsäureäthylester, zur Hälfte aus Pentadecan. Außerdem sind aufgefunden ein Terpen, Siedep. 160—170°, ein Sesquiterpen und eine unbekannte Säure.

Literatur:

s'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1893**, 55.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 57.
van Romburgh, Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam **1900** (26. Mai); **1902** (Mai), S. 618.

Hedychiumöl

aus den Blüten von Hedychium coronarium L.

Das schwach-, aber sehr wohlriechende Öl ist optisch fast inaktiv. Sein spez. Gewicht beträgt 0,869.

Literatur:

Peckolt, Pharm. Rundschau (Neuyork) **11**, 287 [1893].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 58.

Galgantöl

aus dem Wurzelstock der in China und Siam kultivierten Alpinia officinarum Hance.

Das gelblichgrüne, cineolhaltige Öl riecht campherartig und schmeckt erst bitter, dann kühlend. Spez. Gewicht 0,915—0,925. $[\alpha]_D = —1° 30'$ bis $—3° 30'$. Es löst sich in $^1/_2$ und mehr Teilen 90 proz., in 10—20 T. 80 proz. Alkohol. Es siedet zwischen 170 und 275°.

Das Wurzelöl der javanischen Alpinia malaccensis Roscoe ist schwerer als das vorhergehende, 1,039—1,047 bei 27°, und optisch schwach rechtsdrehend. Bei geringem Abkühlen scheidet es große Mengen Krystalle von Zimtsäuremethylester aus. Auch das Öl der frischen Blüten derselben Pflanze besteht zu 75% aus Zimtsäuremethylester. Daneben ist noch Pinen nachgewiesen.

Das ätherische Öl der Wurzel von Alpinia nutans Roscoe hat bei 29° das spez. Gewicht 0,95 und siedet in der Hauptsache unter 230°. Wahrscheinlich enthält es im höhersiedenden Anteil einen Zimtsäureester.

Das citronengelbe Öl von Alpinia Galanga Willd. riecht kräftig gewürzig, hat das spez. Gewicht 0,9847, $[\alpha_D] = +4° 20'$, $n_D^{20} = 1,51638$, und löst sich in 1 T. 86 proz. Alkohol. Die Säurezahl ist 1,8, die Esterzahl 145,6. Das Öl enthält 48% Zimtsäuremethylester, 20—30% Cineol, ferner wahrscheinlich d-Pinen und Campher.

Literatur nach 1800:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 21; **1910**, II, 138; **1911**, 1, 19.
Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam **1898**, 550; **1900**, 445.
s'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1897**, 36.
Ultée, Mededeel. van het Algem. Proefstation op Java te Salatiga **1910**, II. Serie, Nr. 45.

Ingweröl

aus dem Wurzelstock der Zingiber officinale Roscoe; meist afrikanischer Herkunft.

Das aromatisch riechende, dickflüssige, grünlichgelbe Öl hat das spez. Gewicht 0,875 bis 0,885 und dreht optisch 25—45° nach links. Es löst sich in 50—100 T. 96 proz. Alkohol und siedet zwischen 155 und 300°.

In einem Falle hatte ein Destillat aus japanischem Ingwer die Dichte 0,894 und war rechtsdrehend, +9° 40'; außerdem schon in 2 T. 80 proz. Alkohol löslich und gab keine Phellandrenreaktion.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist das Zingiberen $C_{15}H_{24}$. Außerdem sind nachgewiesen: d-Camphen, Phellandren, Cineol, Citral und 9,8% freier Alkohol (Borneol, Geraniol?).

Literatur nach 1800:

Papousek, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **9**, 315 [1852]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 352 [1852].
Thresh, Pharm. Journ. (London) [III] **12**, 243 [1881].
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 18 [1894].
Pharmaz. Ztg. **45**, 414 [1900].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, II, 34.

Öl von Gastrochilus pandurata Ridl. Zingiberacee.

Das farblose Öl riecht nach Esdragon und Basilicumöl, hat das spez. Gewicht 0,8746, $[\alpha]_D = +10° 24'$, $n_D^{20} = 1,48957$, Esterzahl 17,3 und mischt sich mit 90 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 138.

Cardamomenöl

aus den Früchten der im Innern und Süden Ceylons wildwachsenden Elettaria cardamomum White et Matton.

Eigenschaften: Das hellgelbe, etwas dickflüssige Öl riecht stark aromatisch und schmeckt angenehm kühlend. Es hat das spez. Gewicht 0,923—0,947, dreht 22—40° nach rechts und löst sich in 2—4 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol auf. $n_D^{20} = 1,461—1,467$.

Zusammensetzung: Nachgewiesen sind Sabinen, Terpinen und Terpineol sowie 10 bis 20% Terpineolameisensäure und -essigsäureester. Verseifungszahl 98—154. In der niedersten Fraktion findet sich ein Terpen, das ein bei 52° schmelzendes Dichlorhydrat liefert; im Destillationsrückstand findet sich ein bei 60—61° schmelzender Körper.

Das Öl aus einer anderen auf Ceylon wachsenden Elettaria cardamomum war schwerer, 0,9336, drehte 24° nach rechts und war in 3 T. 70 proz. Alkohol löslich.

Literatur nach 1800:

Martius, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik **3**, 311 [1811].
Flückiger, Pharmacographia. 2. Aufl. S. 644.
Weber, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 98 [1887].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1901**, II, 13; **1910**, II, 29.
Wallach, Nachr. der kgl. Akad. der Wissensch. Göttingen, 20. Juli **1907**.

Das selten destillierte

Malabarcardamomenöl

stammt ebenfalls von Elettaria cardamomum White et Matton und gleicht dem Ceylonöl durchaus. Außer Terpineol und Terpinylacetat sind 5—10% Cineol und Limonen nachgewiesen.

Literatur:

Dumas u. Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [II] **57**, 335 [1834].
Haensel, Süddeutsche Apoth.-Ztg. **1896**, 683.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 8.

Das im Handel nicht eingeführte

Siamcardamomenöl

aus den Samen von Amomum cardamomum L., bei Zimmertemperatur eine halbfeste Masse, welche erst bei 42° ganz flüssig wird, hat das spez. Gewicht 0,905 und dreht optisch 38° 4′ nach rechts. Es ist nachgewiesen, daß die ca. 12% krystalline Masse, die sich bei 0° abscheidet, halb d-Borneol, halb d-Campher ist.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 9.

Bengalcardamomenöl

von Amomum aromaticum Roxb., spez. Gewicht 0,920, $[\alpha]_D = -12° 41'$, siedet in der Hauptsache unter 220°. Es löst sich in 1 T. 40 proz. Alkohol. Ihm fehlt der charakteristische Cardamomengeruch. Als Bestandteil des Öles nachgewiesen ist nur Cineol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, I, 48.

Indochina-Cardamomenöl.

Das citronengelbe Öl einer Wurzel aus Indochina hat das spez. Gewicht 0,9066, $[\alpha]_D = -32° 57'$, $n_D^{20} = 1,4815$, die Säurezahl 3,7, Esterzahl 87,9, nach dem Acetylieren 96,7 und löst sich in $^1/_2$ T. 95 proz. Alkohol. Hauptbestandteil ist das Bisabolen, daneben ist Cineol und ein Paraffin vom Schmelzp. 62—63° nachgewiesen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 104.

Kameruncardamomenöl,

dessen Stammpflanze noch unbekannt ist, riecht stark nach Cineol, das auch als Bestandteil nachgewiesen ist. Spez. Gewicht des Öles 0,907. $[\alpha]_D = -20°$. Das Öl löst sich in 7—8 T. 80 proz. Alkohol.

Literatur:

Haensel, Süddeutsche Apoth.-Ztg. **36**, 683 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 10.

Paradieskörneröl

ist das gelbliche, gewürzig unbedeutend riechende Öl der Samen der an der Küste des tropischen Westafrikas wachsenden Amomum Melegueta Roscoe. Spez. Gewicht 0,894. $[\alpha]_D = -3° 58'$. Die Hauptmenge des Öles siedet bei 257—258° und scheint aus einem Körper $C_{20}H_{32}O$ zu bestehen.

Literatur:

Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia **2**, 653.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 10.

Deutsch-ostafrikanisches Cardamomenöl

stammt aus den Samen und den Fruchtschalen von Amomum mala und scheint dem Bengalöl ziemlich ähnlich zu sein. Spez. Gewicht 0,916, $[\alpha]_D = -10° 54'$; trüblöslich in 1—1,5 T. 80proz. Alkohol. Außer größeren Mengen Cineol ist Terpineol nachgewiesen. Die Verseifungszahl vor dem Acetylieren ist 5,2, nachher 67,05.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 85.

Pfefferöl.

Das eigentliche Pfefferöl stammt von den unreifen Früchten des Piper nigrum L.

Eigenschaften: Das nach Phellandren riechende und durchaus mildschmeckende, gelbgrüne oder farblose Öl hat das spez. Gewicht 0,87—0,90 und ist schwach rechts- oder linksdrehend. Es löst sich erst in 15 T. 90proz. Alkohol.

Zusammensetzung: In der Hauptsache besteht das nahezu sauerstofffreie Öl aus l-Phellandren. Dipenten ist zwar nachgewiesen, kann aber lediglich Umwandlungsprodukt des Phellandrens sein. Im Hochsiedenden wurde Caryophyllen aufgefunden.

Das Öl des sog. „Langen Pfeffers", der Beeren von Piper officinarum D. C. und Piper longum L., welche beide unter anderem im indischen Archipel vorkommen, ist leichter als das andere, 0,861, siedet aber höher, von 250—300°.

Das deutsch-ostafrikanische Pfefferöl stammt von den Blättern des Piper Volkensii C. D. C., hat das spez. Gewicht 0,934 und dreht optisch 8° links. 70% des Öles sieden unter 15 mm Druck bei 135—148° und sind möglicherweise methoxyliertes Safrol. 6% sind ein Acetat, wahrscheinlich des Geraniols, 14% sind freier Alkohol $C_{10}H_{18}O$, davon 4% primärer Alkohol; außerdem ist das Sesquiterpen Limen nachgewiesen.

Literatur nach 1800:

Willert, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **20**, II, 44 [1811].
Oerstedt, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik **29**, 80 [1819].
Pelletier, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **6**, II, 233 [1822].
Dulong, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **11**, 59 [1825]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **11**, I, 104 [1825].
Dumas, Lieb. Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 159 [1835].
Soubeiran u. Capitaine, Lieb. Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 326 [1840].
Eberhardt, Archiv d. Pharmazie **225**, 515 [1887].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 48, II, 39.
Schreiner, Pharm. Archives **4**, 61 [1901].
Schmidt u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 652 [1906].

Cubebenöl

entstammt der Piper cubeba L. auf den Sundainseln, auf Ceylon usw. Das dickflüssige, grüne Öl hat seinen eigenen Geruch und schmeckt warm campherartig, zuletzt kratzend. Spez. Gewicht 0,915—0,930. $[\alpha]_D = -25°$ bis $-40°$. Bisweilen löst es sich erst in 10 T. 90proz. Alkohol.

Die Hauptmasse des aus jungen Früchten destillierten, fast sauerstofffreien Öles siedet zwischen 250 und 280° und besteht aus 2 linksdrehenden Sesquiterpenen; eines ist Cadinen. In den niedrigsiedenden Fraktionen ist Pinen oder Camphen und Dipenten. Sogenannter Cubebencampher, wahrscheinlich $C_{15}H_{24} \cdot H_2O$, findet sich nur im Öl alter Cubeben.

Das farblose, leichte Öl von Piper Lowong Bl., spez. Gewicht 0,865, siedet zu 40% von 165—175°. Eine stark gelb gefärbte Fraktion, 230—250°, der Dichte 0,9218 und optisch inaktiv, macht 34% des Öles aus. Bei 270° wird das Destillat blaugrün. Isoliert wurden Krystalle vom Schmelzp. 164°.

Literatur nach 1800:

Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **20**, I, 69 [1811].
Vauquelin, Trommsdorffs Taschenbuch f. Chemiker u. Pharmazeuten **1822**, 195.
Müller, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **2**, 90 [1832].
Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 294 [1833].
Winckler, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **8**, 203 [1833].
Soubeiran u. Capitaine, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 323 [1840].

Schmidt, Archiv d. Pharmazie **191**, 23 [1870]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 188 [1877].
Schaer u. Wyss, Archiv d. Pharmazie **206**, 316, 322 [1875].
Oglialoro, Gazzetta chimica ital. **5**, 467 [1875]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, Ref. **8**, 1357 [1875].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 78 [1887].
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 951 [1895].
Peinemann, Archiv d. Pharmazie **234**, 238 [1896].

Das Maticoöl

stammt angeblich von den Blättern des Piper angustifolium Ruiz et Pavon, ist im Handel aber meist nicht echt, jedenfalls von außergewöhnlich wechselnder Zusammensetzung.

Eigenschaften: Die jetzige Handelsware ist meist ein gelbbraunes Öl, das entfernt nach Haselwurzöl riecht. Spez. Gewicht 1,06—1,13, $[\alpha]_D = -0^\circ 25'$ bis $+5^\circ 34'$. Es löst sich in 10 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Sogenannter Maticocampher, Schmelzp. 94°, ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, findet sich in den heutigen Maticoölen nicht mehr. Die Hauptmasse der schweren Anteile des Öles besteht aus dem sog. Maticoäther, der eine Mischung aus Petersilienapiol und Dillapiol darstellt. Gelegentlich nachgewiesen wurden Asaron, Methyleugenol und Cineol, in den leichteren Anteilen des Öles Terpene.

Um Klarheit in die Frage der botanischen Herkunft des Maticoöles zu bringen, hat Thoms Maticoblätter des Handels botanisch bestimmt und dann nur Blätter derselben Art zusammen destilliert.

Das Öl der Blätter von Piper camphoriferum C. D. C. hatte das spez. Gewicht 0,9500 bei 20°, $[\alpha]_D = +19^\circ 21'$. Außer Terpenen und Sesquiterpenen wurde Campher und Borneol sowie ein Sesquiterpenalkohol isoliert.

Das Öl der Blätter von Piper lineatum Ruiz et Pavon siedet in der Hauptsache unter 15 mm Druck von 140—160° und hatte in dieser Fraktion das spez. Gewicht 0,958 und drehte optisch 8° 45′ rechts. Es besteht zu einem großen Teil aus Sesquiterpenen; Campher und Phenoläther konnten hier nicht nachgewiesen werden.

Das Öl der Blätter von Piper angustifolium var. Ossanum C. D. C. enthält nur Spuren Phenoläther. Im Vakuum aber destilliert scheidet es ein bei 195° schmelzendes Gemisch von Campher mit wahrscheinlich Borneol ab.

Das Öl der Blätter von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium nur mit einzelnen Blättern von P. molliconum Kunth. und P. asperifolium Ruiz et Pavon gemischt (von amerikanischer Seite als von Piper Mandoni stammend bezeichnet) hatte das spez. Gewicht 1,10, $[\alpha]_D = +0^\circ 24'$, 22,1% Methoxylgehalt, 1,5% Säuren und Phenole. An Bestandteilen ist nachgewiesen Pinen, ein Sesquiterpen, Dillapiol, Dillisoapiol. Das Öl der unteren Blätter nichtblühender Pflanzen war leichter und enthielt nur 4,2% Methoxyl. Pinen wurde auch hier nachgewiesen, Dillapiol nur in Spuren.

Literatur:

Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. S. 747.
Hintze, Tschermaks mineral. Mitteil. **1874**, 227.
Kügler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2841 [1883].
Traube, Zeitschr. f. Krystallographie **22**, 47 [1893].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1898**, II, 37; **1909**, II, 77.
Fromm u. van Emster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4347 [1902].
Thoms, Archiv d. Pharmazie **242**, 328 [1904]; Pharm. Ztg. **49**, 811 [1904]; Apoth.-Ztg. **24**, 411 [1909]; Archiv d. Pharmazie **247**, 591 [1909].

Betelöl

ist das gelbe oder braune, kreosotartig und nach Tee riechende und scharf schmeckende Öl aus den Blättern von Piper Betle L.

Destilliert wird es in Siam, Manila, Java, Bombay. Sein spez. Gewicht schwankt zwischen 0,95 und 1,044. Am schwersten ist Manilaöl aus frischen Blättern; Java- und Bombayöl ist stets leichter als Wasser. Javaöl ist schwach rechts- oder linksdrehend; die anderen sind optisch nicht untersucht.

Zusammensetzung: Der charakteristische Bestandteil aller Öle ist das Betelphenol. Im Javaöl ist auch Chavicol nachgewiesen. Außerdem noch ein Terpengemisch, Sesquiterpene und ein Körper mit Menthageruch aufgefunden worden. Im Siamöl fand sich Cadinen. Neuerdings sind im Betelöl nachgewiesen worden Allylbrenzcatechin, ein von 155—162° siedendes Terpen, Cineol, Eugenolmethyläther und Caryophyllen.

Pfefferartig riechend und schmeckend sind noch das Öl der Potomorphe umbellata Miq. und das dickflüssige Öl der Ottonia anisum Spreng vom spez. Gewicht 1,035.

Literatur:

Kemp, nach Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica. Part. III, S. 188; Pharm. Journ. (London) [III] **20**, 749 [1890].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, II, 34; **1888**, I, 8; **1889**, I, 6; II, 6; **1890**, I, 6; **1891**, I, 5; II, 5; **1893**, II, 4, 5; **1907**, II, 13.
Eykman, Chem.-Ztg. **12**, 1338 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2736 [1889].
Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 349 [1889].
Peckolt, Pharm. Rundschau (Neuyork) **12**, 241 [1894].

Öl von Piper Mandoni D. C.

Das bräunliche Öl der Blätter riecht balsamisch, hat das spez. Gewicht 0,936, $[\alpha]_D = +1°5'$ $n_D^{20} = 1,49704$, Säurezahl 1,8, Esterzahl 5,1, nach dem Acetylieren 46,7 und löst sich in 6 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 68.

Pappelknospenöl

ist das gelbe, etwas nach Kamillen riechende Öl der Populus nigra L. Spez. Gewicht 0,8957 bis 0,905, $[\alpha]_D = +1° 54'$ bis $+5° 54'$. Alkoholische Bestandteile sind nur wenig enthalten. Außer $^1/_2$% Paraffin, Schmelzp. 53—68°, und einer sehr geringen Menge niedrig siedendem Geruchsträger unbekannter Art besteht das Öl aus i-α-Caryophyllen und einem anderen noch nicht genügend charakterisierten Sesquiterpen. Das Öl löst sich selbst in 10 T. 95 proz. Alkohol bisweilen nur mit Trübung.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co. **1887**, I, 86; **1908**, II, 95.
Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 890 [1873]; **7**, 1486 [1874].
Fichter u. Katz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3183 [1899].
Deussen, Journ. f. prakt. Chemie [II] **83**, 483 [1911].

Gagelöl

aus den Blättern der Myrica Gale L., bei 12,5° fest; soll gegen 70% Campher enthalten. Es hat einen eigentümlichen Geruch und schmeckt anfangs milde, dann brennend, schließlich anhaltend zusammenziehend.

Das Öl des frischen Krautes hat das spez. Gewicht 0,8984 bei 25°, $[\alpha]_D^{20} = -5° 6'$, und löst sich in $^1/_2$ Vol. 90 proz. Alkohol. Säurezahl 3,5, Esterzahl 15,5, nach dem Acetylieren 50. Es erstarrt bei —17°.

Ferner sind von Myricaceen destilliert die in Nordamerika heimische Myrica cerifera L. und Myrica asplenifolia Ende. Das grünliche Öl der ersteren, das Wachsmyrtenöl, riecht angenehm aromatisch gewürzig. Spez. Gewicht 0,886. $[\alpha]_D = -5°5'$. Das Öl der letzteren riecht kräftig zimtähnlich. Spez. Gewicht 0,926. In der Kältemischung wird es fest.

Literatur:

Rabenhorst, Repertorium der Pharmazie **60**, 214 [1837].
Gmelin, Organische Chemie. 4. Aufl. **7**, 335.
Hambright, Amer. Journ. of Pharmacy **35**, 193 [1863].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 50; **1894**, II, 73.
Perrot, Bulletin des Sc. pharmacol. **68**, 231 [1910].

Walnußblätteröl

aus Juglans regia L. ist gelbgrün, bei gewöhnlicher Temperatur fest und riecht angenehm nach Tee.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 49.

Birkenöl.

Das Rindenöl der Betula lenta L. im südlichen Canada und den nördlichen Vereinigten Staaten ist meist farblos oder gelblich, selten rötlich durch Eisen. Es besteht zu mindestens 98% aus Methylsalicylat und ist nun auch in seinen Eigenschaften vorwiegend von diesem bestimmt. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 1,180 und 1,187. Optisch ist es inaktiv. Es löst sich in 5 T. 70 proz. Alkohol, aber auch in Kali- und Natronlauge. Außer Methylsalicylat sind an Bestandteilen noch nachgewiesen: Triacontan und der Ester eines Alkohols $C_8H_{16}O$ und einer Säure $C_6H_{10}O_2$. Das Öl wird nicht selten verfälscht. Fast identisch ist es mit dem Wintergrünöl aus Gaultheria procumbens.

Das goldgelbe Birkenknospenöl hat das spez. Gewicht 0,9592—0,975, dreht 2—6° nach links und löst sich in 1 T. 80 proz. Alkohol. $n_D^{20} = 1,50179$. Es besteht zu 41,1—47,4% aus Betulol $C_{15}H_{24}O$, zu 24—34,35% aus Estern des Betulols oder anderer Alkohole. Beim Abkühlen auf —10° scheidet sich eine paraffinähnliche Substanz ab.

Literatur nach 1800:

Bigelow, Amer. Medical Botany, Boston, **1818**, Vol. II, 28—241.
Procter jr., Amer. Journ. of Pharmacy **15**, 241 [1843].
Kennedy, Amer. Journ. of Pharmacy **54**, 49 [1882].
Power, Pharm. Rundschau (Neuyork) **7**, 283 [1889].
Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2321 [1889]; **23**, 2755 [1890].
Ewing, Proc. Amer. Pharm. Assoc. **40**, 196 [1892].
Schneegans u. Gerock, Archiv d. Pharmazie **232**, 437 [1894].
Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (Neuyork) **13**, 228 [1895].
Kremers u. James, Pharm. Rev. **16**, 130 [1898].
Haensel, Pharm. Ztg. **47**, 818 [1902].
Ziegelmann, Pharm. Rev. **23**, 83 [1905].
v. Soden u. Elze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1636 [1905].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, II, 13; **1909**, II, 21.

Hopfenöl

aus den weiblichen Blüten und den Drüsenhaaren (Lupulin) des Humulus Lupulus L.

Eigenschaften: Das aromatisch riechende, hellgelbe bis rotbraune, beim Stehen dicklich werdende Öl hat das spez. Gewicht 0,855—0,880 und ist schwach rechtsdrehend. Selbst in 95 proz. Alkohol löst es sich nicht klar.

Zusammensetzung: Zu fast zwei Dritteln besteht das Öl aus i-α-Caryophyllen, ca. 15% sind Myrcen. Außerdem sind noch nachgewiesen: Dipenten, Linalool, Geranylester und der Ester einer Säure $C_9H_{18}O_2$.

Das Öl der Blüten ist gesuchter als das der Drüsenhaare. Aber auch sein Hauptbestandteil ist i-α-Caryophyllen.

Verfälscht wird das Hopfenöl mit Copaiva- und Gurjunbalsamöl.

Literatur:

Ives, Sillimans Journ. of Sciences and Arts **1820**, 302.
Payen u. Chevalier, Journ. de Pharm. et de Chim. **8**, 214, 533 [1822].
Wagner, Journ. f. prakt. Chemie **58**, 351 [1853].
Personne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **38**, 309 [1854].
Kühnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2231 [1877].
Orsipow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 48 [1883]; **34**, 238 [1886].
Chapman, Journ. Chem. Soc. **67**, 54, 780 [1895].
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle **1899**, 438.
Deussen, Journ. f. prakt. Chemie [II] **83**, 483 [1910].
Semmler u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 2009 [1911].

Hanföl.

Die Angaben über dieses Öl gehen sehr auseinander.

Aus dem nichtblühenden Kraut von Cannabis indica wurde von Schimmel & Co. ein dünnflüssiges Öl vom spez. Gewicht 0,932 erhalten. Andere haben Cannabis sativa und Cannabis gigantea destilliert.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist jeweils ein Sesquiterpen, daneben scheinen aber wechselnde Mengen festes Paraffin vorzukommen.

Literatur:

Personne, Journ. de Pharm. et de Chim. [III] **31**, 48 [1857].

Valente, Gazzetta chimica ital. **10**, 540 [1880]; **11**, 191 [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2431 [1880]; **14**, 1717 [1881].

Vignolo, Gazzetta chimica ital. **25**, I, 110 [1895].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 57.

Ostindisches Sandelholzöl

aus Santalum album L.

Das in Europa aus dem importierten Holz destillierte, ziemlich dicke, gelbliche Öl hat einen schwachen, aber sehr anhaftenden Geruch und harzigen, kratzenden Geschmack. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,975 und 0,985, $[\alpha]_D = -16° 30'$ bis $-20°$. Das Öl löst sich in 5 T. 70 proz. Alkohol. Das dunklere indische Destillat ist meist schwerer und riecht brenzlich. Auch seine Löslichkeit ist wie die von altem Öl geringer.

Zusammensetzung: 93—98% des Öles sind α- und β-Santalol $C_{15}H_{24}O$ und bestimmen seinen Wert. Im übrigen sind aber noch aufgefunden worden an Kohlenwasserstoffen: Santen C_9H_{14} und α- und β-Santalen $C_{15}H_{24}$, ferner Santalon $C_{11}H_{46}O$, 0,5% Teresantalsäure frei, 0,7% Santalsäure als Ester und eine dritte Säure. Nach neueren Erfahrungen schwankt der Estergehalt zwischen 2 und 6%.

In jüngster Zeit aufgefunden wurden noch: im Vorlauf Fettaldehyde, darunter Isovaleraldehyd, im Öl selbst ein Keton Santenon $C_9H_{14}O$, Santenonalkohol $C_9H_{16}O$, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$, Nortricycloeksantalol $C_{11}H_{16}O$, Teresantalol und ein mit Santalon vielleicht isomeres Keton.

Guayanasandelholzöl hatte das spez. Gewicht 0,9630—1,0122, $[\alpha]_D = +0° 30'$ bis $-6°$, Verseifungszahl 13—65, nach dem Acetylieren 65—117. Es löst sich in 1—2 und mehr Teilen 80 proz. Alkohol. 60—80% des Öles siedeten unter 20 mm Druck bei 155—160° und enthielten u. a. einen wahrscheinlich tertiären Alkohol.

Verfälschung: Vor allem das indische Öl wird nicht selten versetzt mit Cedernholzöl, Copaivabalsamöl, Gurjunbalsamöl, westindischem Sandelholzöl, Sesamöl, Paraffinöl, Leinöl. Zur richtigen Bewertung der Sandelholzöle sind alle Konstanten heranzuziehen.

Literatur nach 1800:

Flückiger u. Hanbury, Pharmacographie. 2. Aufl. S. 599.

Chapoteaut, Bulletin de la Soc. chim. [II] **37**, 303 [1882].

Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **16**, 819 [1886].

Conroy, Chemist and Druggist **1893** (19. Aug.).

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 37; **1895**, II, 41; **1897**, I, 40; **1898**, II, 44; **1899**, I, 44; **1900**, I, 41; **1907**, II, 83; **1908**, I, 90; II, 112; **1910**, II, 96; **1911**, I, 104; II, 79.

Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 1044 [1895].

Parry, Pharm. Journ. (London) [III], **25**, 118 [1895]; Chemist and Druggist **55**, 1023 [1899].

Chapman u. Burgess, Proc. Chem. Soc. **168**, 140 [1896].

v. Soden u. Müller, Pharm. Ztg. **44**, 258 [1899].

Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 417, 1324 [1900]; Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **9**, 224 [1900].

Müller, Archiv d. Pharmazie **238**, 166 [1900].

v. Soden, Archiv d. Pharmazie **238**, 353 [1900].

Parry u. Bennett, Chemist and Druggist **71**, 19 [1907].

Semmler u. Bode, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1124 [1907].

Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschchaft **40**, 3101 [1907].

Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3321, 4465, 4594, 4844 [1907]; **41**, 125, 385 [1908]; **43**, 444, 1722, 1893 [1910]; **44**, 462 [1911].

Berichte der Firma Roure-Bertrand fils Grasse **1907**, II, 15.

Jeancard u. Satie, Perf. and Essent. Oil Record **2**, 79 [1911].

Andere Sandelholzöle

stammen von Santalum preissianum Miqu. im südlichen Australien. Das Öl ist dickflüssig, kirschrot und hat die Dichte 1,022. Der angenehme Geruch erinnert an Rosenduft. Die beim Stehen abgeschiedenen Krystalle, Schmelzp. ca. 104°, stimmen auf die Formel $C_{15}H_{24}O_2$.

Santalum cygnorum Miqu. in Westaustralien. Das unangenehm harzig riechende Öl hat die Dichte 0,953—0,965 und dreht 5° nach rechts. Die Verseifungszahl nach dem Acetylieren entspricht einem Gehalt von 75% Santalol. Trotz seiner ganz abweichenden Eigenschaften bringt man es in China und Indien als ostindisches Öl in den Handel.

Santalum Yasi Seem. auf den Fidschiinseln. Das schwach und unfein riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,9768 und dreht 25° nach links.

Unbekannt ist die Stammpflanze des dem westindischen Sandelholzöl im Gewicht und Geruch gleichkommenden sehr dicken, rubinroten afrikanischen Sandelholzöls aus einem von Madagaskar stammenden, ungemein harten und zähen Holz.

Ein von einer Osyrisart (wahrscheinlich tenuifolia Engl.) stammendes sog. ostafrikanisches Sandelholz lieferte der Firma Schimmel & Co. ein hellbraunes, nach Vetiver und Gurjunbalsam riechendes Öl mit dem spez. Gewicht 0,9477, $[\alpha]_D = -42° 50'$, $n_D^{20} = 1,52191$. Das Öl löst sich erst in 7—8 T. 90 proz. Alkohol und hat die Verseifungszahl 11,1, nach dem Acetylieren 72,8.

Westindisches Sandelholzöl stammt nicht, wie man früher annahm, von einer Santalacee, sondern von der Burseracee Amyris balsamifera, verdient also seinen Namen nicht. Das weiße und harte, mit einer grauen Rinde bedeckte Holz liefert ein Öl unbekannter Zusammensetzung von der Dichte 0,960—0,967 und dem Drehungswinkel +24 bis +29°.

Literatur:

Petersen, Pharm. Journ. (London) [III] **16**, 757, 1065 [1886].
Kirkby, Pharm. Journ. (London) [III] **16**, 757 [1886].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **16**, 820, 821 [1886]; **62**, 53, 137, 205 [1899].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 39; II, 36; **1891**, I, 43; II, 33; **1898**, II, 45; **1908**, II, 111.
Mc Evan, Pharm. Journ. (London) [III] **18**, 661 [1888].
Sawer, Odorographia, Vol. I, 325.
Berkenheim, Zeitschr. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 688 [1892].
Parry, Notes on Santal Wood Oil Bristol **1898**, 9.

Haselwurzöl

aus Asarum Europaeum L.

Das dicke, braune Öl hat das spez. Gewicht 1,018—1,068. Es riecht aromatisch und schmeckt pfefferartig. Außer Asaron, der festen Abscheidung des Öles, ist noch l-Pinen nachgewiesen und Eugenol- oder Isoeugenolmethyläther.

Literatur:

Görz in Pfaff, System der Materia Medica **3**, 230 [1814].
Lassaigne u. Feneulle, Journ. de Pharm. et de Chim. **6**, 561 [1820]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **5**, II, 71 [1821].
Gräger, Diss. Göttingen 1830.
Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 296 [1833].
Schmidt, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 156 [1845].
Rizza u. Butlerow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1159 [1884]; Zeitschr. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, I, 1 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 222 [1887].
Poleck u. Staats, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1415 [1884]; Chem.-Ztg. **9**, 1464 [1885]; Jahresber. d. Pharmazie **1885**, 331; Tagebl. d. 59. Versamml. deutscher Naturforscher **1886**, 127; Jahresber. d. Pharmazie **1886**, 233.
Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 614 [1888].
Petersen, Archiv d. Pharmazie **226**, 89 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1057 [1888].
Mittmann, Archiv d. Pharmazie **227**, 543 [1889].
Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3172 [1889].
Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 289 [1899].

Canadisches Schlangenwurzelöl

stammt aus den Wurzeln der Asarum canadense L. in den Vereinigten Staaten.

Das wohlriechende Öl hat das spez. Gewicht 0,93—0,96, dreht optisch 10—22° links und löst sich in 2—3 T. 70proz. Alkohol. n_D^{20} = 1,48537—1,49987.

Zusammensetzung: Schimmel & Co. fanden die Esterzahl 74—115, nach der Acetylierung 125—140. Nach der Untersuchung von Power und Lees enthält das Öl 2% d- und l-Pinen, 35% Alkohol $C_{10}H_{18}O$, d-Linalool, d-Borneol, l-Terpineol, Geraniol, Phenol $C_9H_{12}O_2$, 37% Eugenolmethyläther, alkoholisches blaues Öl, Lacton $C_{14}H_{20}O_2$, Palmitinsäure, Essigsäure, Gemisch höherer und niederer Fettsäuren, 20% Hochsiedendes.

Das Öl aus der Wurzel ohne Fasern war nur ganz schwach optisch aktiv, sonst sehr ähnlich dem vorigen, das aus den Fasern allein gewonnene Öl drehte dagegen 39° 40′ links. Auch hatte dieses das spez. Gewicht 0,9659, n_D^{20} = 1,50200, und löste sich erst in 1 T. 80proz. Alkohol. Die Esterzahl vor dem Acetylieren war 39, nachher 110.

Literatur:

Power, Diss. Straßburg 1880; Proc. Amer. Pharm. Assoc. **28**, 464 [1880]; Pharm. Rundschau (Neuyork) **6**, 101 [1888].

Petersen, Archiv d. Pharmazie **226**, 123 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1064 [1888].

Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. (London) **81**, 59 [1902].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, I, 94; **1909**, I, 84.

Öl von Asarum arifolium

riecht angenehm aromatisch, sassafrasähnlich und schmeckt bitter. Es hat das spez. Gewicht 1,058—1,061, dreht schwach links und siedet bei 22 mm Druck von 55—179°. n_D^{20} = 1,531065—1,531875.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil ist Safrol, daneben sind nachgewiesen: l-Pinen, Eugenol, ein zweites Phenol, Methyleugenol, Methylisoeugenol, Asaron.

Literatur:

Miller, Archiv d. Pharmazie **240**, 371 [1902].

Öl von Asarum Blumei Duch. China.

Das gelbliche Öl hat das spez. Gewicht 1,0788 und ist schwach rechtsdrehend. Säure und Ester enthält das Öl nicht, wohl aber sind Eugenol, Safrol und ein terpenartiger Körper nachgewiesen.

Literatur:

Asahina, Journ. of the pharm. Soc. of Japan **1907**, 362.

Virginisches Schlangenwurzelöl

aus den Wurzeln der in Nordamerika offizinellen Aristolochia serpentaria L. und Aristolochia reticulata Nutt.

Beide Öle riechen nach Baldrian, das Öl der Reticulata auch nach Campher. Das erste Öl hat das spez. Gewicht 0,98—0,99, das zweite 0,974—0,978. Beide Öle enthalten als wesentlichen Bestandteil Borneol. Im Öl der Reticulata, in welchem auch noch ein Terpen nachgewiesen wurde, ist Borneol als Ester enthalten.

Literatur:

Spica, Gazzetta chimica ital. **17**, 313 [1887]; Jahresber. d. Pharmazie, Ref., **1887**, 45.

Peacock, Amer. Journ. of Pharmacy **63**, 257 [1891].

Osterluzeiöl

aus Aristolochia clematitis L. ist ein gelbes, dickes Öl, spez. Gewicht 0,903, mit saurer Reaktion.

Literatur:

Winckler, Jahrbuch f. prakt. Pharmazie **19**, 71 [1849].

Frickhinger, Repertorium d. Pharmazie [III] **7**, 1 [1851].

Amerikanisches Wurmsamenöl

aus Chenopodium ambrosioides L. var. anthelminticum Gray, Baltimore.

Das farblose oder gelbliche Öl hat das spez. Gewicht 0,96—0,98, $[\alpha]_D = -4$ bis $-6°$ und löst sich in 10 T. 70 proz. Alkohol. $n_D^{20} = 1,4785$. Das Öl wird mit geringerem spez. Gewicht gewonnen, wenn man es bei der Destillation zu lange mit dem Wasser erhitzt.

Das widerlich campherartig riechende und bitterlich brennend schmeckende Öl hat wurmtötende Wirkung. „Das Mittel wird in geeigneter Form auch von Kindern anstandslos genommen, zeigt keine unangenehmen Nebenwirkungen und ist absolut zuverlässig.“ Außer 20—25% p-Cymol mit wenig Terpen, Sylvestren und Spuren Camphen ist als wirksamer und 60—70% des Öles ausmachender Bestandteil eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ ermittelt worden.

Das Öl der in Brasilien heimischen eigentlichen Chenopodium ambrosioides L. ist dem vorigen sehr ähnlich. Einzelne Öle haben einen großen Destillationsrückstand bis 12%.

Das grüngelbe Öl der Chenopodiacee Camphorosma Monspeliaca Java hat das spez. Gewicht 0,970 und erstarrt bei 4°. Es riecht nach bitteren Mandeln. $n_D^{15} = 1,3724$.

Literatur:

Garrigues, Amer. Journ. of Pharmacy **26**, 405 [1854]; vgl. Amer. Journ. of Pharmacy **22**, 304 [1850]; **26**, 503 [1854].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, I, 49; **1894**, I, 56; **1902**, II, 23; **1906**, II, 82; **1908**, I, 108.
Peckolt, Pharm. Rundschau (Neuyork) **13**, 89 [1895].
Cassan, Thèse Montpellier 1901.
Brüning, Zur Behandlung der Askaridiasis. Sonderabdruck aus der Med. Klin. **1906**, Nr. 29.
Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **3**, 564 [1908]; Centralbl. f. d. ges. Therapie **24**, 659 [1906]; Deutsche med. Wochenschr. **1907**, Nr. 11.
Thelen, Inaug.-Diss. Rostock 1907.
Kremers, Pharm. Rev. **25**, 155 [1907]; Münch. med. Wochenschr. **57**, 1643 [1910].
Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1405 [1911].
Salant, Journ. of Pharmacol. and experim. Ther. **2**, 391 [1911].

Knöterichöl.

Das Öl der Polygonum persicaria ist größtenteils ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren und enthält einen krystallinischen, campherartigen Körper.

Literatur:

Horst, vgl. Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1902**, I, 82.

Paeoniaöl

aus der Wurzelrinde der Paeonia Moutan Sims., Japan und China, ist fast reines p-Methoxy-o-hydroxyphenylmethylketon.

Literatur:

Martin u. Jagi, Archiv d. Pharmazie **213**, 335 [1878].
Tahara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2459 [1891].
Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2847 [1891].
Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2854 [1891].

Nigellaöl.

Das gelbliche, unangenehm riechende Öl der Nigella sativa L., das sog. Schwarzkümmelöl. Spez. Gewicht 0,875, $[\alpha]_D = +1° 26'$; siedet bei 170—260°.

Das Öl der Nigella damascena L. riecht angenehm und schmeckt nach Walderdbeeren. Spez. Gewicht 0,895—0,906, $[\alpha]_D = +1° 4'$. Vollkommen löst es sich nur in abs. Alkohol. Seine prachtvoll blaue Fluorescenz verdankt es den 9% Damascenin, welche es enthält.

Literatur:

Reinsch, Jahrbuch f. prakt. Pharmazie [II] **4**, 384 [1841].
Flückiger, Jahrbuch f. prakt. Pharmazie [III] **2**, 161 [1854].
Greenisch, Pharm. Journ. (London) [III], **12**, 681 [1882].
Schneider, Pharm. Centralhalle **31**, 173, 191 [1890].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 55; **1895**, I, 74.
Pommerehne u. Keller, Archiv d. Pharmazie **238**, 546 [1900]; **239**, 34 [1901].
Keller, Archiv d. Pharmazie **246**, 1 [1908].

Öl von Pilea Spec. (?) Urticacee.

Das wasserhelle, sehr dünnflüssige Öl hat das spez. Gewicht 0,8533, dreht optisch 34° bis 58° rechts und löst sich etwas trübe in ca. 5 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol. $n_D^{20} = 1{,}469$. Es siedet zu 81% von 158—165° und enthält als Hauptbestandteil Sabinen, daneben wenig Pinen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig. **1906**, II, 84; **1907**, I, 73.
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2963 [1907].

Kobuschiöl

aus den Blättern und Zweigen von Magnolia Kobus D. C.

Eigenschaften: Das hellgelbe Öl hat das spez. Gewicht 0,9432—0,9642, dreht optisch 1—1½° links und löst sich in ½—1 T. 90proz. Alkohol, um bei weiterem Alkoholzusatz Opalescenz zu zeigen.

Zusammensetzung: Als Bestandteile sind ca. 15% Citral, ca. 16% Anethol, wahrscheinlich mit etwas Methylchavicol gemischt, ferner Cineol nachgewiesen.

Ein ganz anderes Öl aus ganz jungen Zweigen beschreiben als Kobuschiöl Asahina und Nakamura. Spez. Gewicht 0,892 $[\alpha]_D = +6°\,8'$, Säurezahl 4,3, Ezterzahl 19,1, nach dem Acetylieren 56,48. Bestandteil 6—7% Citral, Eugenol, Cineol, als Hauptbestandteil Methylchavicol, kein Anethol; ferner vielleicht Pinen, an Säuren Caprinsäure und Ölsäure.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 81; **1808**, I, 56.
Charabot u. Laloue, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 183 [1908].
Asahina u. Nakamura, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Dez. **1908**, Nr. 322, Tokio.

Champacaöl

ist ein Mischdestillat aus den frischen Blüten hauptsächlich der weißblühenden Michelia longifolia, vielleicht auch von Ylangblüten mit den gelben Blüten der Michelia champaca, auf Java und den Philippinen.

Für ein garantiert reines Destillat aus dem Jahre 1906, das hellbraun gefärbt war und ganz schwach bläulich fluorescierte, wurde gefunden: Spez. Gewicht 0,8861, $[\alpha]_D = -11°\,10'$, Säurezahl 10,0, Esterzahl vor dem Acetylieren 21,6, nachher 150,1.

An Bestandteilen wurden in ihm nachgewiesen ca. 60% Linalool, wenig Geraniol, Methyläthylessigsäure, frei und verestert; wahrscheinlich gemacht ist die Gegenwart von Eugenolmethyläther. Die Fluorescenz rührt wohl von Anthranilsäuremethylester her.

Das außerordentlich wohlriechende und sehr kostbare Öl scheint im Handel sonst nur gefälscht vorzukommen, hat dann höheres Gewicht und stärkeres optisches Drehungsvermögen, höhere Verseifungszahl und ist in Alkohol nicht klar löslich.

Reines Öl der Blüten von Michelia champaca L. hatte das spez. Gewicht 0,954—1,020, $n_D^{30} = 1{,}455$—$1{,}483$, Verseifungszahl 160—180 und sonderte beim Stehen eine beträchtliche Menge Krystalle ab. Das Öl enthält 3% Phenole, besonders Isoeugenol, ca. 30% Säuren und 46% neutrale nach Bayöl riechende Körper.

Von dem Blütenöl der Michelia longifolia teilten Schimmel & Co. im Jahre 1894 folgende Merkmale mit: Fast wasserhell, sehr flüchtig, basilikumähnlicher Geruch. Spez. Gewicht 0,883. $[\alpha]_D = -12°\,50'$.

Unter dem falschen Namen Champacaholzöl wird bisweilen das Öl der Bulnesia sarmienti angeboten.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1882**, I, 7; **1894**, I, 58; II, 10; **1897**, I, 11; **1906**, II, 15; **1907**, I, 10; II, 18.
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **5**, A., 262 [1910].

Sternanisöl

aus den Früchten der Illicium verum Hooker, Sohn; im südwestlichen China und Tonkin.

Eigenschaften: Das meist farblose, stark lichtbrechende Öl hat das spez. Gewicht 0,98—0,99, dreht optisch schwach links, bisweilen aber auch rechts und löst sich in 3 und

mehr Teilen 90 proz. Alkohol. Das bei Abkühlung fest gewordene Öl wird bei 14—18° wieder flüssig.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles, der auch seinen Wert ausmacht, ist das Anethol. Aus gutem Öl kann man 80—90% reines Anethol gewinnen. Einen ungefähren Maßstab für die Güte des Öles hat man im Erstarrungspunkt. Außer Anethol sind im Öl noch nachgewiesen: d-α-Pinen, d-β-Phellandren, l-α- und β-Phellandren, Dipenten, l-Limonen, p-Cymol, Cineol, Safrol, Terpineol, Methylchavicol, Hydrochinonäthyläther, Anisaldehyd und Anissäure, diese beiden als Oxydationsprodukte besonders in älteren Ölen, ein Sesquiterpen und eine Verbindung mit dem Schmelzp. 212°.

Verfälschung: Einen guten Maßstab für die Güte des Öles hat man im Erstarrungspunkt, der nicht unter 15° liegen soll. Bisweilen wurde das Öl mit Petroleum versetzt in den Handel gebracht.

Minderwertige Öle werden aus unreifen Früchten gewonnen und unter dem falschen Namen „Blumenöle" in den Handel gebracht.

Literatur nach 1800:

Cahours, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 313 [1840]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **12**, 1213 [1841].

Persoz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **13**, 433 [1841]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 311 [1842].

Eykman, Mitteil. d. deutsch. Gesellschaft f. Natur- u. Völkerkunde Ostasiens **23** [1881].

Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **19**, 647 [1889]; **25**, 947 [1894/95].

Oswald, Archiv d. Pharmazie **229**, 86 [1891].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 56; **1895**, II, 6; **1897**, I, 42; **1910**, I, 99; **1911**, I, 108; II, 86.

Squire, Pharm. Journ. (London) [III] **24**, 104 [1893].

Japanisches Sternanisöl (Shikimiblätteröl)

stammt von den Blättern der Illicium religiosum Sieb.

Das Öl ist etwas schwerer als Wasser und linksdrehend (—8°). Es enthält nur 25% oder auch fast kein Anethol, wohl aber dann Eugenol, auch Cineol, ein bei 170° siedendes Terpen und viel Safrol. Auch Linalool scheint es zu enthalten.

Das Öl der giftigen Früchte von Illicium religiosum Sieb., Japan, hat mit dem eigentlichen Sternanisöl keine Ähnlichkeit. Es riecht widerwärtig, sein spez. Gewicht ist 0,984, $[\alpha]_D = -4° 5'$.

Literatur:

Eykman, Mitteil. d. deutsch. Gesellschaft f. Natur- u. Völkerkunde Ostasiens **23** [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1720 [1881]; **18**, 281 [1885]; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 32 [1885].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1885**, II, 29; **1893**, II, 46; **1902**, II, 83; **1909**, I, 51.

Tardy, Thèse Univ. Paris 1902. S. 22.

Das Öl der Rinde von Drimys Winteri Forn.

besteht in der Hauptsache aus einem Kohlenwasserstoff vom Siedep. 260—264°, wahrscheinlich einem Sesquiterpen.

Literatur:

Arata u. Canzoneri, Jahresber. d. Pharmazie **1889**, 70.

Canangaöl (Ylangöl)

aus den Blüten der Cananga odorata Hooker et Thomson im ganzen südlichen Asien.

Gewinnung: Bei der Wasserdampfdestillation der Blüten auf den Inseln Luzon und Java werden in den letzten 30 Jahren die ersten Destillationsanteile getrennt aufgefangen und als Ylang-Ylang-Öl in den Handel gebracht; alles andere als Canangaöl bezeichnet.

Eigenschaften: Das kostbare hellgelbliche Ylangöl aus Manila ist durch einen ganz außerordentlichen Wohlgeruch ausgezeichnet. Erstklassige Öle haben ein spez. Gewicht von 0,910—0,958, $[\alpha]_D = -27$ bis $-49{,}7°$ und lösen sich in 1—2 T. 90 proz. Alkohol, um sich bei weiterem Alkoholzusatz wieder als Trübung teilweise auszuscheiden. Öle anderer Her-

kunft, wie aus Westindien und von Réunion, waren schwerer und unterschieden sich auch im Geruch vom Manilaöl.

Canangaöl riecht weniger fein als Ylangöl, hat ein niedrigeres spez. Gewicht und ist noch schwerer löslich in Alkohol, erst in 1—2 T. 95 proz. Alkohol. Spez. Gewicht 0,91—0,94. $[\alpha]_D = -17°$ bis $-55°$.

Zusammensetzung: Der wesentliche Unterschied der beiden Öle ist darin zu sehen, daß das Ylangöl mehr sauerstoffhaltige Geruchsträger, Ester und Alkohole, enthält, während das Canangaöl ziemlich sesquiterpenhaltig ist. Das zeigt sich unter anderem auch an der Verseifungszahl: beim Ylangöl 75—138, beim Canangaöl 10—30.

Beide Öle enthalten: l-Linalool und l-Geraniol mit ihren Benzoesäure- und Essigsäureestern, p-Kresolmethyläther, eine mit $NaHSO_3$ reagierende, aber nicht bestimmte Verbindung, Eugenol (gelegentlich im Javaöl 12%), ein Keton, Siedep. 145—148°, Pinen, Cadinen, Sesquiterpenhydrat.

Außerdem ist aber für Manila-Ylangöl noch nachgewiesen: Isoeugenol und Kreosol, Isosafrol, Ameisensäure, für Réunionöl Methyl- und Benzylester der Salicyl- und Benzoesäure. Im Javacanangaöl sind Nerol und Farnesol aufgefunden worden.

Verfälschung: Ist Cocosöl zugesetzt, so löst sich das Öl nicht mehr in 95 proz. Alkohol und setzt beim Stehen Öltropfen ab. Viel Cocosöl läßt das Öl in der Kältemischung butterartig erstarren.

Literatur nach 1800:

Gal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **76**, 1482 [1873].
Flückiger, Archiv d. Pharmazie **218**, 24 [1881].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 47; **1896**, I, 62, 67; **1897**, II, 8; **1899**, I, 9; **1901**, II, 57.
Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [III] **11**, 407, 576, 1045 [1894]; **13**, 140 [1895].
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **3**, A., 65 [1908]; **4**, A., 127 [1909].
De Jong, Militair Tijdschrift **1908**, 1 (Batavia).
Preuß, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **19**, 25 [1909].
Elze, Chem.-Ztg. **34**, 857 [1910].
Berichte der Firma Roure - Bertrand fils Grasse **1910**, I, 66.

Monodoraöle.

Das Öl aus den Samen der in Afrika und Niederländisch-Indien heimischen Monodora grandiflora ist hellgelb, leicht beweglich, riecht nach Cymol und schmeckt anfangs mild aromatisch, dann bitterlich. Spez. Gewicht 0,857, $[\alpha]_D = -46° 15'$. Das Öl löst sich in $3^1/_2$ T. 90 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Ca. 90% des Öles sieden bei 20 mm Druck unterhalb 85° und bestehen aus l-Phellandren als Hauptbestandteil neben wenig l-Camphen und reichlich p-Cymol. An sauerstoffhaltigen Körpern ist in den höher siedenden Anteilen eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ nachgewiesen. Die Gegenwart von wenig Carvacrol ist wahrscheinlich. Im Hochsiedenden findet sich noch ein Sesquiterpen, ferner Krystalle vom Schmelzp. 160—163°, vielleicht ein Sesquiterpenhydrat, und eine Säure, möglicherweise Palmitinsäure.

Im Öl der Monodora myristica Dunal, einer gelben, grünfluorescierenden, angenehm riechenden Flüssigkeit, spez. Gewicht 0,896 bei 20°, $[\alpha]_D = -64{,}96°$, hat Thoms Limonen nachgewiesen und ca. 20% einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vom $\text{Siedep.}_{10} = 110—116°$.

In einem selbst destillierten Öl der Monodora myristica Dunal, spez. Gewicht 0,859, $[\alpha]_D = -117° 40'$, haben Schimmel & Co. als Hauptbestandteil l-Phellandren festgestellt. Als Verseifungszahl vor dem Acetylieren fanden sie 5, nachher 27,11.

Literatur:

Thoms, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **14**, 24 [1904].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 65.
Leimbach, Wallach-Festschrift. Okt. **1909**, S. 502.

Muskatnußöl

aus den Nüssen der Myristica fragrans Houttuyn im indischen Archipel, ist ein dünnes, farbloses Öl, das nach Muskat riecht und gewürzig schmeckt. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,865 und 0,920; $[\alpha]_D = +14$ bis $+28°$, $n_D^{20} = 1{,}47920$. Das Öl löst sich in 3 T. 90 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: 70% des Öles sind Terpene, darunter α-Pinen, β-Pinen, Camphen und Dipenten. Außerdem ist noch p-Cymol nachgewiesen. In der 7—10% des Öles ausmachenden Alkoholfraktion wurde als Hauptbestandteil d-Terpineol-4 (früher Myristicol genannt) isoliert.

Für ein besonders sorgfältig destilliertes farbloses Öl aus ungekalkten Ceylonmuskatnüssen bestimmen Power und Salway das spez. Gewicht 0,869, $[\alpha]_D = +38° 4'$. Das Öl löste sich in 3 T. 90 proz. Alkohol und enthielt außer ca. 80% d-Pinen und d-Camphen sowie ca. 8% Dipenten ca. 0,2% Eugenol und Isoeugenol, ca. 6% d-Linalool, d-Borneol, i-Terpineol und Geraniol, geringe Mengen eines neuen Alkohols, der bei der Oxydation ein Diketon $C_8H_{14}O_2$ liefert, Spuren eines citralähnlichen Aldehyds, ca. 0,6% Safrol, ca. 4% Myristicin, ca. 0,3% freie und veresterte Myristicinsäure, ferner kleine Mengen Ester von Ameisensäure, Essig-, Butter-, Oktylsäure und einer neuen Monocarbonsäure $C_{13}H_{18}O_2$.

Ein Öl aus frischen javanischen Nüssen hatte das spez. Gewicht 0,940 bei 26° und drehte 10° 20′ rechts. Es siedeten 9,5% von 155—175°, 37% von 175—200°, 22% von 200—250°, 27% von 250—285°.

Das Öl aus Muskatblüten war im spez. Gewicht und optischer Drehung dem Nußöl äußerst ähnlich. Hier siedeten 30,5% von 155—180°, 15% von 180—200°, 20% von 200—250°, 27,5% von 250—285°.

Macisöl

aus den Fruchtschalen der Myristica fragrans Houttuyn gewonnen, riecht und schmeckt dem Nußöl sehr ähnlich, hat dieselbe Löslichkeit, ist nur im Durchschnitt etwas schwerer, 0,890—0,930, und dreht etwas weniger, +10 bis +20°. Infolgedessen wurde und wird es oft mit ihm identisch gesetzt.

Zusammensetzung: Abgesehen davon, daß das Muskatnußöl, von dem 60% unter 180° destillieren, mehr Terpene enthält, als das Macisöl, sind beide Öle gleichartig zusammengesetzt. Nachgewiesen sind: Pinen, Dipenten, d-Terpineol-4. $\text{Siedep.}_{10} = 70—144°$, Myristinsäure, Myristicin, ein fragliches Phenol. Die Gegenwart von Cymol ist nicht sicher dargetan.

Pharmakologisches: Der höchstsiedende Anteil des Muskatnußöles, wahrscheinlich das Myristicin, gilt als ein heftiges Gift.

Das Öl der Rinde des Muskatbaumes hatte das spez. Gewicht 0,871 bei 26° und drehte 12° 14′ links.

Literatur nach 1800:

John, Chem. Schriften **6**, 61 [1821].
Schweigger u. Meinecke, Journ. f. Chemie u. Physik Ref. **33**, 250 [1821].
Bonastre, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **8**, II, 231 [1824].
Mulder, Journ. f. prakt. Chemie **17**, 102 [1839]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 71 [1839].
Schacht, Archiv d. Pharmazie **162**, 106 [1862].
Cloëz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **58**, 133 [1864].
Koller, Neues Jahrbuch der Pharmazie **23**, 136 [1864].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872].
Wright, Journ. Chem. Soc. **26**, 549 [1873]; Pharm. Journ. (London) [III] **4**, 311 [1873].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 288 [1884]; **252**, 105 [1889].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1803 [1890]; **24**, 3818 [1891].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, II, 61; **1910**, I, 75.
Jürss, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 157.
Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2037 [1907].
Cushny, Chemist and Druggist **72**, 199 [1908].
De Jong, Zeitschrift Teysmannia **1907**, Nr. 8.
Holmes, Pharm. Journ. **82**, 419, 459 [1909].
Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indië **1909**, 64.

Boldoblätteröl

aus den trockenen Blättern des Peumus Boldus Mol., Chile.

Das pfefferminzähnlich und nach Cymol riechende, bräunlichgrüne Öl hat das spez. Gewicht 0,915—0,957, ist optisch selten schwach rechts-, meist schwach linksdrehend bis —6° 30′ und siedet von 175—250°. $n_D^{20} = 1,479$. Löslich in 8—9 T. 70 proz. Alkohol. An Bestandteilen des Öles wurden ermittelt: ca. 30% Cymol und Cineol und 40—45% des charakteristischen Bestandteiles des Chenopodiumöles der Formel $C_{10}H_{16}O_2$, ferner Pinen, Dipenten, Eugenol, Terpineol, Cuminaldehyd, Essigsäureester, Sesquiterpene.

Literatur:

Claude Verne, Thèse Ecole Supérieure de Pharm. Paris 1874. Pharm. Journ. (London) [III] **5**, 405 [1874].
Hanausek, Jahresber. d. Pharmazie **1877**, 79.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 43; **1907**, II, 16.
Tardy, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **19**, 132 [1904].
Maiden, Useful natives plants of Australia. London u. Sidney 1889. S. 254.

Öl der Rinde von Atherosperma moschata Labill.

ist gelbbraun, hat die Dichte 1,0386 bei 20°, dreht schwach rechts und destilliert fast vollständig zwischen 221 und 224°.

Literatur:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 5 [1864]; Chem. News **24**, 283 [1871].

An brasilianischen

Citriosmaölen

sind destilliert:

Das Blätteröl von Citriosma oligandra Jul., hellgelb mit grünlichem Schiller, mit angenehmem Bergamottegeruch, spez. Gewicht 0,899.

Das Öl der Blätter und Zweige von Citriosma cujabana Mart. und ihr Rindenöl; das letztere ist dünnflüssig, riecht angenehm nach Bergamotte und Citronen und hat das spez. Gewicht 0,894.

Das Öl der Blätter und Zweige der Citriosma apiosyce Mart. hat Melissen- und Citronengeruch.

Literatur:

Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **6**, 93 [1896].

Paracotorindenöl

aus der Rinde einer unbekannten Monimiacee Boliviens als Nebenprodukt bei der Cotoindarstellung gewonnen.

Das leicht bewegliche Öl hat einen sehr angenehmen Geruch. Sein spez. Gewicht ist 0,9275, $[\alpha]_D = -2° 12'$.

Zusammensetzung: In der Hauptsache besteht das Öl aus Cadinen. Außerdem ist noch mit Sicherheit Methyleugenol nachgewiesen. Wahrscheinlich ist aber auch die Gegenwart von Terpenen und von einem Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$.

Literatur:

Jobst u. Hesse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 75 [1879].
Wallach u. Rheindorff, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 300 [1892].
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 478.

Campheröl

findet sich in allen Teilen der im südlichen China, Hainan, Formosa usw. wachsenden Cinnamomum camphora Fr. Nees et Ebermaier. Auch in Deutsch-Ostafrika werden Versuche mit Campherölgewinnung gemacht.

Nach einem im Journ. of the pharm. Soc. of Japan Nr. 242, April 1902, veröffentlichtem Vortrag des Herrn Nakazo Sugiyama vom Gesundheitsamt in Yokohama ist Campherrohöl, aus dem der beim Erkalten des frisch destillierten Öles abgeschiedene feste Campher entfernt wurde, eine durchsichtige, hell- bis braungelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Das spez. Gewicht schwankt je nach Herkunft und Alter der Bäume zwischen 0,95 und 0,995. Die Polarisationsebene des Lichtes wird rechts gedreht.

Zusammensetzung: An Bestandteilen des Campheröles sind außer Campher, der bis 75% des Rohöles ausmachen kann, nachgewiesen: d-Pinen, Camphen, sehr wenig Phellandren, Dipenten, d-Limonen, Cadinen, Bisabolen, Acetaldehyd, 5—6% Cineol, Borneol, festes l-Terpineol (Schmelzp. 35°), Safrol, Eugenol, Carvacrol, ein Phenol ($\text{Siedep.}_3 = 94—99°$), Caprylsäure, flüssige Säure $C_9H_{16}O_2$ ($\text{Siedep.}_4 = 114°$), blaues Öl.

Campherrohöl wird heute nicht mehr aus dem Hauptland Japan exportiert, vielmehr ist dort der Campher staatlich monopolisiert und wird überall mittels fraktionierter Wasserdampfdestillation vom Öl abgetrennt.

Dabei gewinnt man aber das Öl in 2 optisch rechtsdrehenden Fraktionen, welche dem Handel übergeben werden:

1. Leichtes Campherweißöl, eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,87—0,91, die bei ca. 150—195° siedet. Es besteht vorwiegend aus Pinen, Phellandren, Cineol, Dipenten, enthält aber auch noch bis 8% Campher.

2. Schweres Campherrotöl, eine durchsichtige, braune, leicht flüchtige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,0—1,035, die bei ca 225—270° siedet. Sie besteht hauptsächlich aus Safrol, enthält aber noch Eugenol und etwas Campher.

Verwendung: Das Campheröl dient in Japan als Brennöl; auch wird es dort bei der Lackfabrikation benutzt. Aus seinem Ruß fertigt man die Tusche. In Europa wird das leichte Öl vor allem als Geruchskorrigens Seifen usw. zugesetzt, auch als Lösungsmittel für Druckerschwärze und Schmutz, in der Lack- und Firnisindustrie zum Lösen von Harz und Kautschuk verwendet. Das schwere Öl aber wird hauptsächlich auf Safrol verarbeitet.

Physiologisches: Als Schutzmittel gegen Mücken wird die Einreibung mit einer starken Lösung von Campher in Mixtura oleosa-balsamica empfohlen.

Die Giftwirkungen des innerlich genommenen Camphers zeigten sich bei zwei Unglücksfällen: 1. Bei einem Arbeiter, der eine alkoholische Lösung von 5 g Campher trank, traten auf: starke psychische Erregung, Delirien, Angstanfälle, vorübergehende Amblyopie, erhöhter Puls, toxische Atmung, Parästhesien, dumpfer Kopfschmerz. Nach 10 Tagen erfolgte ein leichter Rückfall, der von einer Myokarditis begleitet war. 2. Ein 16 Monate altes Kind, das etwa 15 g des 20 proz. Ol. camphorat. Ph. Br. genossen hatte, starb nach ähnlichen Erscheinungen, zu denen Erlöschen der Pupillen und Bindehautreflexe traten, im Kollaps.

Literatur nach 1800:

Lallemand, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 196 [1860].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 296 [1885].
Yoshida, Journ. Chem. Soc. **47**, 779 [1885].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1885**, II, 7; **1886**, I, 5; **1888**, I, 9; **1889**, I, 8; **1892**, II, 11; **1902**, II, 15; **1904**, II, 56; **1908**, I, 23; **1909**, II, 23; **1910**, II, 22 u. a.
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 19 [1894].
Hooper, Pharm. Journ. (London) [III] **56**, 21 (1896).
Hartley, Journ. Chem. Soc. **93**, 961 [1908].
Lohmann, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **19**, 222 [1909].
Lommel, Der Pflanzer **6**, 86 [1910].
Fürbringer, Pharm. Centralhalle **51**, 730 [1910].
Neumann, Therap. Monatshefte **24**, 325 [1910].

Ceylon-Zimtöl

aus der Rinde des in Ceylon heimischen Zimtstrauches Cinnamomum zeylanicum Breyne.

Eigenschaften: Die hellgelbe Flüssigkeit riecht angenehm und schmeckt gewürzig, süß, brennend. Spez. Gewicht 1,024—1,040, $[\alpha]_D$ = —0 bis —1°. Das Öl löst sich in 3 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind nachgewiesen 65 bis höchstens 70% Zimtaldehyd, 4—8% Eugenol, Phellandren, l-Pinen, Methyl-n-amylketon, Furfurol, Cymol, Benzaldehyd, Nonylaldehyd, Hydrozimtaldehyd (?), Cuminaldehyd, Linalool, Linalylisobutyrat (?), Caryophyllen.

Verfälschung: Der Wert des Ceylonzimtöles vor anderen Zimtölen liegt nicht in seinem Gehalt an Zimtaldehyd, sondern ist in seinen nichtaldehydischen Bestandteilen zu suchen. Ein Zusatz von Cassiaöl oder von reinem Zimtaldehyd ist demnach als Verfälschung anzusehen. Häufig ist auch ein Zusatz von minderwertigem Blätteröl festzustellen, der sich durch einen höheren Eugenolgehalt des verfälschten Öles charakterisiert. In der Regel werden aber schon bei der Gewinnung des Öles mit den Rindenabfällen, dem „Chips", Blätter destilliert.

Das Blätteröl des Cinnamomum zeylanicum Breyne ist ein helles, dünnflüssiges, nach Nelken und Zimt riechendes Öl. Sein spez. Gewicht ist 1,044—1,065, $[\alpha]_D$ = —0° 5′ bis +1° 18′. Es löst sich in 3 T. 70 proz. Alkohol. Es enthält 70—90% Eugenol, daneben

ein Terpen, Safrol, Linalool, nur 0,1% Zimtaldehyd, Benzaldehyd, Benzoesäure, die beiden letzteren vielleicht nur als nachträglich entstandene Oxydationsprodukte.

Das Wurzelrindenöl des Cinnamomum zeylanicum Breyne ist eine fast farblose, stark nach Campher riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,9936, $[\alpha]_D = +50°$ (?). Außer Campher, der sich beim Stehen auch abscheidet, sind an Bestandteilen Zimtaldehyd, Pinen, Dipenten, Phellandren, Cineol, Eugenol, Safrol, Zimtaldehyd, Borneol und Caryophyllen nachgewiesen.

Literatur nach 1800:

Göttling, Buchholz' Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker **1804**, 1.
Dehne, Neues Berl. Jahrbuch f. Pharmazie **1805**, 289.
Buchholz, Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker **1814**, 1.
Du Menil, Buchners Repertorium f. d. Pharmazie **5**, 1 [1819]; Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik **21**, 224 [1819].
Stockmann, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **14**, 237 [1827].
Trommsdorffs Handbuch der Pharmazie **1827**, 666.
Blanchet, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 163 [1833].
Dumas u. Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [II] **57**, 305 [1834]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 50 [1835].
Stenhouse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 103 [1855].
Schaer, Archiv d. Pharmazie **220**, 492 [1882].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **20**, 749 [1890].
Thoms, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **1**, 279 [1891].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 45; II, 47; **1895**, II, 48; **1902**, II, 86; **1904**, II, 95 u. a.
J. Weber, Archiv d. Pharmazie **230**, 232 [1892].
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 949 [1895].
Pilgrim, Pharm. Weekblad **46**, 50 [1909].
Hill, Chemist and Druggist **76**, 659 [1910].
Umney u. Bennett, Chemist and Druggist **77**, 198 [1910].

Chinesisches Zimtöl, Cassiaöl

aus den Blättern des Cinnamomum Cassia Bl., China.

Eigenschaften: Das ziemlich dünnflüssige, gelbe bis bräunliche, stark lichtbrechende Öl riecht nach Zimt und schmeckt brennend und intensiv süß. Das spez. Gewicht beträgt 1,055—1,065. Optisch ist das Öl inaktiv oder nur schwach aktiv. Es löst sich in 1—2 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Zu 75—90% besteht das Öl aus Zimtaldehyd, daneben ist als wichtiger Bestandteil der Essigsäurezimtester anzusehen, dem der sonst sehr unbeständige Zimtaldehyd offenbar seinen Widerstand gegen Verharzung zu verdanken hat, ferner ist nachgewiesen Essigsäurephenylpropylester und ca. 1% freie Zimtsäure.

Verfälschung: Der Wert des Öles ist von seinem Gehalt an Zimtaldehyd abhängig, den man durch Schütteln des Öles mit einer 30 proz. Natriumbisulfitlösung leicht ermitteln kann. Früher setzten die Chinesen ihrem Cassiaöl nur Cedernholzöl und Gurjunbalsamöl zu, dann aber auch eine Mischung von Petroleum und Kolophonium. Zur Entdeckung dieses letzten Zusatzes, der Löslichkeit und spez. Gewicht nicht beeinflußt, dient eine Destillationsprobe; auch Rückstandsbestimmung und Bestimmung der Säurezahl sind zweckmäßig.

In vorsichtig geleiteter Destillation gewonnen hatte das Öl der Cassiarinde das spez. Gewicht 1,035 und enthält 88,9% Zimtaldehyd.

Die entsprechenden Zahlen für ein vorsichtig destilliertes Blütenöl sind 1,026 und 80,4%, für Blütenstengelöl 1,046 und 92%, für Blätteröl 1,056 und 93%, für Öl der Zweige 1,045 und 90%, für Öl aus einem Gemisch von Blättern, Blattstielen und jungen Zweigen 1,055 und 93%.

Literatur:

Blanchet, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 164 [1833].
Dumas u. Péligot, Annales de Chim. et de Phys. **57**, 305 [1834]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 24 [1834]; **13**, 76 [1835]; **14**, 50 [1835].
Mulder, Journ. f. prakt. Chemie **15**, 307 [1838]; **17**, 303 [1839]; **18**, 385 [1839]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 147 [1840].
Rochleder u. Schwarz, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **1850**, 1; ibid. **12**, 190.
Bertagnini, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 271 [1853].

E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 575 [1884].
Peine, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2110 [1884].
Brühl, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 18 [1886].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 15; **1890**, I, 13; II, 10; **1892**, II, 12; **1896**, II, 12.
Gilbert, Chem.-Ztg. **13**, 1406 [1889].
Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **29**, 255 [1890]; **30**, 790 [1891].
Heusler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1805 [1891].
Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 316 [1895].
Cayla, Journ. d'Agriculture tropicale **9**, 164 [1909].

Japanisches Zimtöl

aus einzelnen Teilen der Cinnamomum Loureirii Nees.

Das Öl der Wurzelrinde, spez. Gewicht 0,982 bei 15°, besteht in der Hauptsache aus Zimtaldehyd. Der nichtaldehydische Teil ist ein nach Lavendel riechendes Terpen. Im Öl der ganzen Wurzel ist neben Zimtaldehyd noch Camphen, Cineol und Linalool nachgewiesen.

Ebenso besteht auch das Stammöl hauptsächlich aus Zimtaldehyd, neben wenig Eugenol.

Das Blätteröl aber ist in der Hauptsache schwach eugenolhaltiges Citral.

In einem Mischdestillat aus Blättern und jungen Zweigen wurden nachgewiesen: 27% Aldehyd, hauptsächlich Citral, kein Zimtaldehyd, 40% Linalool und Cineol. Dieses Öl hatte die Dichte 0,900, $[\alpha]_D = -8° 45'$ und löste sich opalisierend in 2—2,5 T. 70proz. Alkohol.

Literatur:

Shimoyama, Mitteil. d. med. Fak. Tokio **3**, Nr. 1; Ref. Apoth.-Ztg. **11**, 537 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, II, 100; **1906**, I, 82.

Zimtrindenöl von den Seychellen.

Eigenschaften: Das blaßgelbe, zimtartig riechende und gewürzig schmeckende Öl hat das spez. Gewicht 0,943—0,967, dreht optisch 2° 30'—5° 10' links und löst sich mit Opalescenz in 0,6—5 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: 25—35% des Öles sind Zimtaldehyd, 6—15% Eugenol. An Kohlenwasserstoffen sind Cymol, Phellandren und Caryophyllen bestimmt, außerdem geringe Mengen Campher nachgewiesen.

Literatur:

Bull. Imperial Institut **6**, 111 [1908].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 141.
Rosenthaler, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **19**, 490 [1909].
Meyer, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **36**, 372 [1911].

Culilawanöl

aus der Rinde von Cinnamomum culilawan Bl.

Das Öl hat das spez. Gewicht 1,05, löst sich in 3 und mehr Teilen 70proz. Alkohol und besteht zu 62% aus Eugenol. Außerdem sind noch Methyleugenol nachgewiesen und die Gegenwart von Terpineol wahrscheinlich gemacht.

Literatur:

Schloß, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **8**, II, 106 [1824].
Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 583 [1897].

Das Rindenöl der Cinnamomum Wightii Meissn., Indien

siedete von 130—170° und hatte das spez. Gewicht 1,010.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, II, 36; **1888**, I, 46.

Das Rindenöl der australischen Cinnamomum Oliveri Bail.

ist goldgelb, riecht angenehm und siedet zwischen 213 und 253°. Sein spez. Gewicht ist 1,001, $[\alpha]_D = +22°$. Nachgewiesen ist Cineol, wenig Eugenol, ca. 2% Aldehyd, wahrscheinlich Zimtaldehyd, und die Gegenwart eines in der Kältemischung auskrystallisierenden Körpers, der wohl als Safrol angesprochen werden darf.

Das Blätteröl desselben Baumes riecht ausgesprochen nach Sassafras.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, I, 38.
Baker, Proc. of Linnéan Soc. of N. S. Wales **1897**, II, 275; Ref. Pharm. Ztg. **42**, 859 [1897].

Das Rindenöl der Cinnamomum pedatinervium

auf den Fidschiinseln ist gelblich-braun und schmeckt angenehm gewürzig. $[\alpha]_D = -4,96°$. $n_D^{15} = 1,4963$. An Bestandteilen wurden nachgewiesen ca. 50% Safrol, ca. 30% Linalool, 1,5% Ester, 1% Eugenol, 3% Eugenolmethyläther (?), 10—20% Terpene.

Literatur:

Goulding, Dissert. London 1903.

Öl von Cinnamomum mercadoi Vid., Philippinen.

Das hellgelbe Öl der Rinde riecht nach Sassafras, hat das spez. Gewicht 1,046, $[\alpha]_D^{30} = +4°$, $n_D^{30} = 1,527$, und scheint fast ausschließlich aus Safrol zu bestehen.

Literatur:

Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4**, A., 114 [1909].

Öl von Cinnamomum Tamala (Nees et Eberm.), Spr.

Das citronengelbe Öl riecht nach Nelken und Pfeffer. Es hat das spez. Gewicht 1,0257, $[\alpha]_D = 16° 37'$, $n_D^{20} = 1,52596$, und löst sich in 1,2 und mehr Teilen 70proz. Alkohol. 78% des Öles sind Eugenol, im übrigen Öl findet sich vor allem d-α-Phellandren.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, I, 124.

Öl von Cinnamomum mindanaense Elmer, Mindanas.

Das Öl der Rinde hat das spez. Gewicht 0,960, $[\alpha]_D^{30} = 7,9°$, $n_D^{30} = 1,5300$ und enthält ca. 60% Aldehyd.

Literatur:

Bacon, Philippine Journ. of Sc. **5**, A., 257 [1910].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, I, 42.

Öl von Cinnamomum Parthenoxylon Meissn.

Das Öl des Holzes hat das spez. Gewicht 1,08, $[\alpha]_D = +1° 22'$, $n_D^{20} = 1,53229$, und löst sich in 2,6 und mehr Teilen 90proz. Alkohol. Es besteht in der Hauptsache aus Safrol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 42.

Öl von Cinnamomum Burmanni Blume, Celebes und Timor.

Das Rindenöl war bräunlichgelb und roch ähnlich, aber weniger fein, wie Ceylon-Zimtöl. Das spez. Gewicht war 1,0198, $[\alpha]_D = -1° 50'$, $n_D^{20} = 1,58282$. Es löst sich in 0,8 und mehr

Teilen 80proz. Alkohol und bestand zu ca. 77—80% aus Zimtaldehyd, zu ca. 11% aus Phenolen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 105.

Perseaöle.

Das Blätteröl der Persea gratissima Gaertn., botanischer Garten Genua, ist grünlich gefärbt und riecht und schmeckt nach Esdragon und Anis. Spez. Gewicht 0,956 bis 0,9607. $[\alpha]_D = +1° 50'$ bis $+2° 22'$. $n_D^{20} = 1,51389$. Das Öl ist in der Hauptsache Methylchavicol; daneben sind d-Pinen und paraffinartige Bestandteile nachgewiesen.

Das hellgelbe Rindenöl der brasilianischen Persea caryophyllata Mart., auch Nelkenzimtöl genannt, ist schwerer als Wasser und riecht nach Gewürznelken. Wahrscheinlich ist Eugenol der Hauptbestandteil des Öles.

Literatur:

Trommsdorff, Trommsdorffs Neues Jahrbuch d. Pharmazie **23**, I, 7 [1831].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 71; **1906**, II, 55.

Pichurimbohnenöl.

Das gelbgrüne, flüchtige Öl aus den Samenlappen von Nectandra Puchury major Nees und Nectandra Puchury minor Nees enthält ein niedrig- und ein höhersiedendes Terpen, eine Fettsäure, wahrscheinlich Laurinsäure, und tiefindigblaues Öl, das bei 255—256° destilliert. Sein Geruch läßt auf die Gegenwart von Safrol schließen.

Literatur:

Robes, Berl. Jahrbuch d. Pharmazie **5**, 60 [1800].
Bonastre, Berl. Jahrbuch d. Pharmazie **37**, 60 [1825].
Müller, Journ. f. prakt. Chemie **58**, 463 [1853].

Das Öl der Rinde von Ocotea usambarensis Engl.

in Deutsch-Ostafrika hatte das spez. Gewicht 0,913 bei 20°, $[\alpha]_D^{20} = -11° 12'$, $n_D^{20} = 1,476$, und bestand aus 40% Cineol, 40% l-Terpineol, 4,5% Ester, 10% Sesquiterpenen, 0,3% eines Phenols, 1% Myristinaldehyd und einem Keton.

Ein Ocoteaöl, nämlich von Ocotea caudata Mez. stammend, ist wahrscheinlich auch das Cayenne-Linaloeöl. Spez. Gewicht 0,870—0,880, $[\alpha]_D = -15°$ bis $-20°$. Löslich in 2 und mehr Teilen 70proz. Alkohol.

Und auch das Venezuela-Campherholzöl stammt entweder von einer Ocotea oder einer Nectandra. Das schwach nach Asarum canadense riechende hellgelbe Öl ist sehr schwer, spez. Gewicht 1,155, und schwach rechtsdrehend. Es besteht zu ca. 90% aus Petersilienapiol.

Literatur:

Schmidt u. Weilinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 652 [1906].
Moeller, Pharm. Post. **29**, Heft 46—48 [1895].
Rusby, Pharm. Journ. (London) [III] **57**, 292 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, I, 52.

Öl von Ocotea (Mespilodaphne) pretiosa Nees, Lauracee, Brasilien.

Das Öl der Zweige ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Linaloeölgeruch, hat das spez. Gewicht 0,8912, $[\alpha]_D = +7° 20'$, $n_D^{20} = 1,469$, und löst sich in $1^1/_4$ und mehr Teilen 70proz. Alkohol. Das Öl enthält ca. 47% freien und 5% veresterten Alkohol, wahrscheinlich Linalool.

Das Öl des Holzes setzt sich in 2 Schichten ab. Der leichtere Anteil riecht nach Linaloe und Rosenholz, hat das spez. Gewicht 0,954, $[\alpha]_D = +8° 48'$, $n_D^{20} = 1,501$ und enthält ca. 31% freien, 35% veresterten Alkohol, wahrscheinlich Linalool.

Der schwerere Anteil riecht nach Linaloe und erinnert im Geruch an Zimt und Zimtalkohol. Er hat das spez. Gewicht 1,055, $[\alpha]_D = +3° 8'$, $n_D^{20} = 1,545$, die Esterzahl 203,7, nach dem Acetylieren 247,8. Nachgewiesen sind Acetate und Benzoate, wahrscheinlich von Linalool oder Geraniol. Das Mischöl hatte das spez. Gewicht 0,981, $[\alpha]_D = +7° 12'$, $n_D^{20} = 1,519$, Verseifungszahl 128, nach dem Acetylieren 219,8 und löste sich in 1 T. 80 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1910**, II, 3.

Sassafrasöl.

Es wird aus den ungeschälten Wurzeln der Sassafras officinalis Nees in Nordamerika gewonnen.

Eigenschaften: Das gelbe oder rötlichgelbe Öl schmeckt aromatisch und riecht nach Safrol. Spez. Gewicht 1,070—1,080, $[\alpha]_D = +2° 4'$ bis 4°. Es löst sich in 1—2 T. 90 proz. Alkohol, bisweilen auch in jedem Verhältnis.

Zusammensetzung: Wertbestimmend sind bis 80% Safrol. Außerdem sind nachgewiesen: 10% Pinen und Phellandren, 6,8% d-Campher, 0,5% Eugenol, ca. 3,0% Sesquiterpene und Rückstand. Die Esterzahl ist klein, 1,9.

Verfälschung: Reines Öl ist wohl selten im Handel, weil schon in Amerika eine umfangreiche Fälschung mit Campheröl üblich ist.

Das Blätteröl des Sassafrasbaumes riecht angenehm nach Citronen, hat das spez. Gewicht 0,872, $[\alpha]_D = +6° 25'$, und enthält Pinen, Myrcen, Phellandren, ein Paraffin, ein Sesquiterpen, Citral, Linalool, Geraniol, beide Alkohole frei und verestert mit Essigsäure und Baldriansäure.

Literatur nach 1800:

Binder, Buchners Repertorium f. d. Pharmazie **11**, 346 [1821].
Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **14**, 645 [1828]; Ref. Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **19**, I, 210 [1829].
Saint Evre, Annales de Chim. et de Phys. [III] **12**, 107 [1844]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **18**, 705 [1844]; Ref. Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 396 [1844].
Faltin, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 376 [1853].
Grimaux u. Ruotte, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **68**, 928 [1869].
Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **11**, 101 [1890].
Power u. Kleber, Pharm. Rev. **14**, 101 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, I, 62.
Pharm. Journ. **86**, 368 [1911].

Cryptocariaöle.

Aus den muskatnußähnlichen Früchten der Cryptocaria moschata Mart., Brasilien, wird ein dünnflüssiges, gelblichbraunes Öl von der Dichte 0,917 erhalten. Es riecht durchdringend aromatisch, schmeckt gewürzig und brennend und löst sich in 90 proz. Alkohol in jedem Verhältnis.

Die Rinde der Cryptocaria pretiosa Mart. in Nordbrasilien liefert ein nach Zimt riechendes Öl von der Dichte 1,118.

Literatur:

Peckolt, Pharm. Rev. **14**, 248 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 63.

Lorbeeröl.

Die Beerenfrüchte der Laurus nobilis L. liefern ein dickflüssiges, bisweilen noch bei über 0° erstarrendes Öl. Spez. Gewicht 0,915—0,935. Der beobachtete Drehungswinkel war negativ. Das Öl löst sich in $^1/_2$ und mehr Teilen 90 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind nachgewiesen sehr wenig Pinen, reichlich Cineol, ein Sesquiterpen, Laurinsäure. In England wird Lorbeeröl häufig mit Bayöl verwechselt.

Das Blätteröl der Laurus nobilis L. ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von gelber Farbe. Das spez. Gewicht beträgt 0,920—0,930, $[\alpha]_D = -15°$ bis $-18°$. Das Öl löst sich in 2—3 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: 50% des Öles sieden bei 170—180°. Als Bestandteile des Öles sind nachgewiesen: Pinen, Cineol, Linalool, kleine Mengen Eugenol, Methylchavicol oder Methyläther, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure frei und Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure verestert, außerdem 0,07% einer einbasischen Säure $C_{10}H_{14}O_2$, Schmelzp. 146°.

Das Blätteröl der südfranzösischen Laurus camphora, das ein spez. Gewicht 0,9058 hat, 26° nach links dreht, ist in Geruch und Zusammensetzung dem Cardamomenöl ähnlich. Es siedet unter 4 mm Druck bei 35—95° und enthält außer Pinen und Cineol 10% Terpineol und wahrscheinlich auch Camphen.

Literatur:

Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. **10**, 36 [1824]; **11**, 3 [1825]; Ref. Repertorium f. d. Pharmazie [I] **17**, 190 [1824].
Brandes, Archiv d. Pharmazie **72**, 160 [1840].
Blas, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 1 [1865].
Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 157 [1888].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **252**, 95 [1889].
Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 547 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1899**, I, 31; **1902**, I, 80; **1905**, I, 84.

Kuromojiöl

ist das dunkelgelbe, fein aromatisch riechende Öl der Blätter und jungen Triebe der japanischen Lindera sericea Bl.

Es hat das spez. Gewicht 0,890—0,905, ist optisch fast inaktiv und enthält d-Limonen, Dipenten, Terpineol und l-Carvon. In neueren Destillaten ist Cineol und Linalool nachgewiesen worden.

Literatur:

Kwasnik, Archiv d. Pharmazie **230**, 265 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 98.

Californisches Lorbeeröl,

aus den Blättern der Umbellularia californica Nutt., ist ein hellgefärbtes Öl von stechend aromatischem Geruch und campherartigem Geschmack. Spez. Gewicht 0,936—0,940. $[\alpha]_D = -23° 37'$. Es löst sich in 1,5—2,2 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind nachgewiesen: 6% l-Pinen, 1,7% Eugenol, 10% Eugenolmethyläther, 20% Cineol, ca. 60% Umbellulon mit l-Thujon (?), wenig Safrol, Spuren Ameisensäure und höherer Fettsäuren.

Literatur:

Heany, Amer. Journ. of Pharmacy **47**, 105 [1875]; Pharm. Journ. (London) [III] **5**, 791 [1875].
Stillmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 630 [1880].
Wiggers u. List, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **230**, 251 [1888].
Tutin, Journ. Chem. Soc. **85**, 629 [1904]; **89**, 1104 [1906]; **91**, 271 [1907]; **93**, 252 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 23 [1908].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 5017 [1907].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 79.
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3988 [1908].
Kobert, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 118.

Benzoelorbeeröl

stammt von dem Strauch Laurus benzoin L.

Das Öl der Rinde und der Zweige hat das spez. Gewicht 0,923 und besteht aus Kohlenwasserstoffen mit ca. 10% Salicylsäuremethylester.

Das Beerenöl hat das spez. Gewicht 0,850—0,855, destilliert zwischen 160 und 270° und riecht nach Gewürz und Campher.

Das Blätteröl hat das spez. Gewicht 0,888 und riecht lavendelartig.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1885**, II, 27; **1890**, II, 49.

Tetrantheraöl.

Das Früchteöl der indischen Tetranthera citrata Nees hat das spez. Gewicht 0,887—0,896, dreht optisch 6—13° rechts und löst sich in ca. 4 T. 70proz. Alkohol. Es destilliert zwischen 180 und 240° und besteht, abgesehen von dem Terpengehalt, aus 64% Citral, 19% Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ und 2% Ester.

Das Rindenöl der Tetranthera polyantha var. citrata Nees aus dem tropischen Asien hat das spez. Gewicht 0,8673—0,8904 und ist rechtsdrehend. Das citronengelbe Öl, das in 1 und mehr Teilen 80proz. Alkohol löslich ist, enthält 8% Citral, 10% Citronellal, 56,5% Alkohole $C_{10}H_{18}O$ und 2,4% Ester.

Das Blätteröl desselben Baumes ist wenig schwerer, 0,901—0,904, und linksdrehend, —15° 41', löst sich in 2,5—8 T. 70proz. Alkohol und enthält neben Cineol ca. 30% Citral, nach anderer Angabe 6% Citral, 21% Cineol und 31% Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

Der Alkohol aller Öle ist wahrscheinlich Geraniol.

Das Früchteöl hat das spez. Gewicht 0,8872, $[\alpha]_D = +12° 44'$, und löst sich in 4 T. 70proz. Alkohol. Es enthält 64% Citral, 19,4% Alkohol $C_{10}H_{18}O$, 2% Ester.

In einem Rindenöl wurden auch 78% Citral, in einem Früchteöl 85% bestimmt.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, II, 44; **1905**, II, 86.
Charabot u. Laloue, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 349 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [IV] **3**, 383 [1908].
Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indië **1907**, 67.

Massoyrindenöl,

dessen Abstammung von Sassafras Goesianum nicht ganz sicher steht, riecht nach Muskatnuß und Gewürznelken. Es hat das spez. Gewicht 1,04—1,06 und besteht zu 75% aus Eugenol, im übrigen wesentlich aus Safrol. Außerdem sind noch nachgewiesen Pinen, Limonen, Dipenten.

Literatur:

Bonastre, Journal de Pharm. et de Chim. **15**, 204 [1829].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **19**, 465, 761 [1888].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, II, 42.
Woy, Archiv d. Pharmazie **228**, 22, 687 [1890].
Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 340 [1890]; Archiv d. Pharmazie **229**, 116 [1891].
Wender, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **29**, 2 [1891].

Apopinöl

stammt von einer nicht näher bekannten japanischen Lauracee. Es ist ein farbloses klares Öl, das an der Luft braun wird. Spez. Gewicht 0,9279. $[\alpha]_D = +17° 19'$. In der Hauptsache siedet es von 180—215°. Nachgewiesen wurden als Bestandteile des Öles: Lauraceencampher, Eugenol, Safrol, Cineol, Dipenten, d-Pinen, Formaldehyd, Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

Literatur:

Keimazu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Nr. 253 (März 1903); Nr. 258 (Aug. 1903).
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 9; **1904**, I, 9.

Gartenkressenöl

aus dem Kraute von Lepidium sativum L.

Das hellgelbe, bei der Rektifikation farblos werdende schwefelhaltige Öl besteht zu 75% aus Phenylessigsäurenitril.

Literatur:

A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1293 [1874].

Öl von Thlaspi arvense L.

Das farblose Öl aus Kraut und Samen von Thlaspi arvense L. riecht durchdringend und schmeckt lauchartig. Es enthält Allylsenföl.

Literatur:

Pleß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 36 [1864].
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 530.

Löffelkrautöl

aus Cochlearia officinalis L. ist ein schwach senfartig riechendes Öl vom spez. Gewicht ca. 0,942, $[\alpha]_D = +$ ca. 55°. Es besteht in der Hauptsache aus dem Isosulfocyanat des sekundären Butylalkohols.

Literatur:

Simon, Poggendorfs Annalen **50**, 377 [1840].
Geiseler, Diss. Berlin 1857.
A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 102 [1869]; **7**, 508 [1874].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1900**, I, 31.

Meerrettichöl

aus den Wurzeln von Cochlearia armoracia L., ist ein hellgelbes Öl vom spez. Gewicht 1,01. Sein Geruch reizt zu Tränen und auch sonst gleicht es in allem, auch in der Zusammensetzung, dem Senföl.

Dasselbe gilt für das Wurzelöl des Lauchhederichs, Alliaria officinalis Andr. Das Krautöl des Lauchhederichs riecht nach Knoblauch und das Öl der Samen besteht zu ca. 90% aus Senföl und zu ca. 10% aus Knoblauchöl.

Literatur:

Einhof, Neues Berl. Jahrbuch **5**, 365 [1807].
Habalka, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 153 [1843].
Wertheim, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 52 [1844].
Pleß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 38 [1846].
Sani, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **1892**.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 50.
Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 577 [1897].

Senföl

aus den Samen der Brassica nigra Koch, die in Holland, Apulien und der Levante angebaut wird, oder der im russischen Gouvernement Saratow und in Ostindien kultivierten Brassica juncea Hook fil. et Thomson.

Gewinnung: Das Öl entsteht durch Gärung aus dem Glucosid Sinigrin, wenn man die ausgepreßten Samen mit warmem Wasser angerührt stehen läßt.

Eigenschaften: Es ist eine leichtbewegliche, farblose oder gelbliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,016—1,030, optisch inaktiv, und zeichnet sich durch ein hohes Lichtbrechungsvermögen aus. Es löst sich in 10 T. 70 proz. Alkohol. Sein Geruch reizt die Schleimhäute stark, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen.

Zusammensetzung: Das Öl siedet in der Hauptsache zwischen 148—156° und besteht fast ganz aus Isothiocyanallyl. In wechselnden, aber stets geringen Mengen enthält es noch Schwefelkohlenstoff und Allylcyanid, möglicherweise auch Spuren Rhodanallyl. Ein neuerdings destilliertes Öl aus indischem Samen derselben botanischen Provenienz enthielt ca. 50% isomeres Crotonylsenföl unbekannter Konstitution, ferner ca. 40% Allylsenföl und als Nebenbestandteile Allylcyanid und Dimethylsulfid.

Verfälschung: Zur Charakterisierung eines unverfälschten Senföles genügen im allgemeinen die Vorschriften des deutschen Arzneibuches: Bestimmung des spez. Gewichtes, Schwefelsäureprobe, Eisenchloridreaktion, Thiosinaminprobe. Die dort angegebene Destillationsprobe fordert Unmögliches.

Das Öl des weißen Senfs, Sinapis alba L., entsteht beim Zerfall des Glucosids Sinalbins. Es greift die Haut etwas weniger an und ist identisch mit p-Oxybenzylsenföl.

Literatur nach 1800:

Thibierge, Journ. de Pharm. et de Chim. **5**, 20, 439, 446 [1819]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **4**, II, 250 [1820].
Fontenelle, Journ. de Chim. med. **1**, 130 [1825]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **15**, II, 210 [1827].
Glaser, Repertorium f. d. Pharmazie [I] **22**, 102 [1825].
Boutron u. Robiquet, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **17**, 294 [1831].
Fauré, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **17**, 299 [1831]; **21**, 464 [1835].
Guibourt, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **17**, 360 [1831].

Robiquet u. Boutron-Charlard, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **17**, 279 [1831].
Dumas u. Pelouze, Annales de Chim. et de Phys. [II] **53**, 181 [1833]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **10**, 324 [1834].
Bussy, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **26**, 39 [1840]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 223 [1840].
Bussy u. Robiquet, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **26**, 110 [1840].
Boutron u. Fremy, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **26**, 48, 112 [1840]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 230 [1840].
Will, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 1 [1844].
Wertheim, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 54 [1844].
Ludwig u. Lange, Zeitschr. f. Chemie u. Pharmazie **3**, 430, 577 [1860].
Will u. Körner, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 257 [1863].
Will, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 278 [1863].
Oeser, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 7 [1865].
Hager, Jahresber. d. Pharmazie **1869**, 381.
Billeter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 464, 820 [1875].
Gerlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 650 [1875]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 89 [1875].
Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 187 [1877].
Will u. Laubheimer, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 150 [1879].
A. W. Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1732 [1880].
Macagno, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 133 [1882].
Kremel, Pharm. Post **21**, 828 [1888].
Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2143 [1889].
Dietrich, Helfenberger Annalen **1896**, 332.
Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 83 [1897].
Gadamer, Archiv d. Pharmazie **235**, 44, 58 [1897]; **237**, 110 [1899].
Firbas, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **58**, 222 [1904].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, I, 63.
Pleijel, Farmac. Revy **1907**, 204; Apoth.-Ztg. **22**, 521 [1907].
Kuntze. Archiv d. Pharmazie **246**, 58 [1908].
Cocking, Chemist and Druggist **77**, 119 [1910].

Öl von Brassica rapa var. rapifera Metzger.

Das Öl der Wasserrübenschalen riecht wie das Öl aus Cardamine amara und besteht aus Phenyläthylsenföl.

Literatur:

Kuntze, Archiv d. Pharmazie **245**, 660 [1907].

Brunnenkressenöl,

aus dem Kraut von Nasturtium officinale L., hat das spez. Gewicht 1,0014. Der Hauptbestandteil des wasserlöslichen, bei 120—280° siedenden Öles ist Phenylpropionsäurenitril. Außerdem ist einmal Raphanol nachgewiesen worden.

Literatur:

A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 520 [1874].
Moreigne, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **4**, 10 [1896]. — Bulletin de la Soc. chim. [III] **15**, 797 [1896].

Rettichöl

ist das farblose schwere Öl aus den Wurzeln und Samen von Raphanus sativus L. Es schmeckt nach Rettich, ohne danach zu riechen. Es ist schwefelhaltig, aber stickstofffrei.

Aus den Wurzeln von Raphanus niger destillierte neben wenig Öl das sog. Raphanol $C_{29}H_{58}O_4$.

Literatur:

Pleß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 40 [1846].
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **50**, 560 [1894].
Moreigne, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **4**, 10 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [III] **15**, 797 [1896].

Cardamineöl

aus dem noch nicht aufgeblühten Kraut von Cardamine amara L.

Das braune Öl riecht nach Brunnenkresse und besteht überwiegend aus sekundärem Butylsenföl.

Literatur:

Feist, Apoth.-Ztg. **20**, 832 [1905].
Kuntze, Archiv d. Pharmazie **245**, 657 [1907].

Goldlackblütenöl

von Cheiranthus Cheiri L., Crucifere.

Durch Wasserdampfdestillation des Blütenextraktes wurde ein in der Verdünnung naturgetreu riechendes Öl vom spez. Gewicht 1,001 erhalten, das unter 3 mm Druck von 40—150° siedete. Die Esterzahl des Öles ist 20. An Bestandteilen wurden Nerol, Geraniol, Linalool, Benzylalkohol nachgewiesen, in den Verseifungslaugen neben Spuren von Phenol und Laktonen Essigsäure, Salicylsäure, Anthranilsäure, ferner Anthranilsäuremethylester, Indol und eine geringe Menge nach Pyridin riechender Basen. Vermutet wird auch die Anwesenheit von Anisaldehyd und Iron.

Literatur:

Kummert, Chem.-Ztg. **35**, 667 [1911].

Öl von Viola tricolor.

Sowohl das Öl der Sproßspitzen als des frischen blühenden Krautes, durch Wasserdampfdestillation gewonnen, besteht fast nur aus Salicylsäuremethylester.

Das außerordentlich kostbare, schwach grünliche Veilchenblütenextraktöl hat das spez. Gewicht 0,920 und dreht optisch 104° 15′ rechts. Die Säurezahl ist 10, die Esterzahl 37.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1899**, II, 57; **1904**, I, 91.
v. Soden, Journ. f. prakt. Chemie [II] **69**, 256 [1904].

Resedaöl

stammt von Reseda odorata L.

Das dunkelgefärbte Blütenöl, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, riecht in starker Verdünnung nach frischen Blüten. Bei der Gewinnung des Öles durch Wasserdampfdestillation der frischen Blüten entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff.

Das Wurzelöl ist eine hellbraune Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,010—1,084, $[\alpha]_D = +1° 30'$, das deutlich nach Rettich riecht. Es ist identisch mit Phenyläthylsenföl.

Literatur:

Vollrath, Archiv d. Pharmazie **198**, 156 [1871].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, II, 40; **1893**, II, 43; **1894**, II, 69.
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **50**, 555 [1894].

Tuberosenblütenöl.

In einem mittels Enfleurage gewonnenen Öl vom spez. Gewicht 1,012 fanden sich 5,1% Anthranilsäuremethylester, daneben noch Salicylsäuremethylester. Die Säurezahl war 32,7, die Verseifungszahl 256,3.

In einem durch Wasserdampfdestillation aus dem Extrakt gewonnenen Öl waren 1,13% Anthranilsäuremethylester, ferner Benzylbenzoat und Benzylalkohol.

Literatur:

Verley, Bulletin de la Soc. chim. [III] **21**, 307 [1899].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, I, 74.
Hesse, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].

Cassieblütenöl.

Das aus Pomaden gewonnene Öl der Blüten von Acacia Farnesiana Willd. hat das spez. Gewicht 1,040 bei 27° bis 1,048, ist optisch nur sehr schwach aktiv und siedet unter 12 mm Druck bei 70—145°, $n_D^{20} = 1,5133$. Es enthält 11—39% Salicylsäuremethylester mit wenig p-Kresol, ein Veilchenketon, Menthon (?), Decylaldehyd, Benzylaldehyd, Cuminaldehyd (?), Anisaldehyd, Benzylalkohol, Linalool (?) und Geraniol (?).

Das Öl aus dem Petrolätherextrakt der Blüten von Acacia Cavenia Hook. et Arn., Südfrankreich, ist braungefärbt und enthält 50% Phenole, hauptsächlich Eugenol, 8% Salicylsäuremethylester, 20% Benzylalkohol, Geraniol, Linalool (?), Eugenolmethyläther, Decylaldehyd, Anisaldehyd und Veilchenketon (Jonon), Iron (?).

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1899**, I, 58; **1901**, I, 16; **1903**, I, 16; II, 14.
Wallbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **68**, 235 [1903].
v. Soden, Journ. f. prakt. Chemie [II] **69**, 256 [1904].
Mazuyer, Journ. de la Parfumerie et Savonnerie **21**, 254 [1908].

Öl von Hamamelis virginiana.

Bei der Destillation der Hamameliszweige im großen scheiden sich im Destillat geringe Mengen einer grünen fettigen, stark riechenden Substanz ab, die zu 72% aus einem wachsartigen Material besteht, während der Rest ein gelbes, stark riechendes Öl ist vom spez. Gewicht 0,898, $[\alpha]_D = +4,6°$ bis $+5,05°$, $n_D^{20} = 1,4830—1,4892$. Hauptbestandteil des Öles ist ein Terpen oder Sesquiterpen, ca. 7% des Öles sind ein Alkohol; außerdem sind ganz geringe Mengen Ester vorhanden.

Literatur:

Scoville, Amer. Perfumer **2**, 119 [1907].

Storaxöl

aus dem Balsam des Liquidambar orientale Miller, Kleinasien.

Das spez. Gewicht dieses hellgelben bis dunkelbraunen, angenehm, etwas petroleumähnlich riechenden Öles schwankt je nach dem Kohlenwasserstoffgehalt zwischen 0,89 und 1,1. Das Öl ist optisch linksdrehend, $[\alpha]_D = —3°$ bis $—38°$. An Bestandteilen sind außer dem Styrol eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ nachgewiesen, sowie Zimtsäureester des Äthyl-, Benzyl-, Phenylpropyl- und Zimtalkohols.

Das amerikanische Storaxöl stammt vom Storax des Liquidambar styraciflua L., ist optisch rechtsdrehend und enthält außer Styrol einen nach Terpentinöl riechenden, optisch aktiven Körper.

Die Blätter des amerikanischen Baumes liefern ein grünlichgelbes, dünnflüssiges Öl vom spez. Gewicht 0,872, $[\alpha]_D = —38° 45'$, das, seinem Geruch nach zu schließen, neben Terpenen Borneol und Bornylacetat zu enthalten scheint. Verseifungszahl ist 5,9, nach dem Acetylieren 25,2.

Literatur nach 1800:

Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **16**, 88 [1830]; **17**, 338 [1831]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **21**, II, 224 [1830]; **24**, II, 236 [1832].
Procter, Amer. Journ. of Pharmacy **29**, 261 [1857]; **38**, 33 [1866]; Proc. Amer. Pharm. Assoc. **13**, 160 [1865].
Harrison, Amer. Journ. of Pharmacy **46**, 161 [1874]; Archiv d. Pharmazie **206**, 541 [1875].
van 't Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 5 [1876].
v. Miller, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 184 [1877].
v. Miller, Archiv d. Pharmazie **220**, 648 [1882].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1898**, I, 58.

Sogenanntes „Rasamala",

ein indisches Holz, dessen Echtheit und Abstammung von Altingia excelsa Nor. nicht feststand, lieferte mit Wasserdampf eine bei 30—40° schmelzende, nach Zimt und Rhabarber riechende Krystallmasse, deren Hauptbestandteil ein als Keton charakterisierter Körper vom Schmelzp. 54—55° war.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 43.

Spiraeaöl.

Das Blütenöl der Spiraea ulmaria L. ist ein schweres Öl, das bei —18 bis —20° erstarrt. Es enthält neben Salicylaldehyd Methylsalicylat, sowie Spuren von Heliotropin und Vanillin; außerdem neben einem paraffinähnlichen Körper ein indifferentes Öl der Zusammensetzung $(C_5H_8)_x$.

Das Wurzelöl ist in der Hauptsache Methylsalicylat, im Krautöl ist Salicylaldehyd nachgewiesen.

Das Krautöl der Spiraea aruncus, das Blätteröl der Spiraea japonica und das Kraut- und Blütenöl der Spiraea sorbifolia ist blausäurehaltig.

Literatur:

Pagenstecher, Repertorium f. d. Pharmazie **49**, 337 [1835].
Löwig, Poggendorffs Annalen **36**, 383 [1835].
Löwig u. Weidmann, Pharm. Centralbl. **1839**, 129.
Dumas, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 306 [1839].
Ettling, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **29**, 309 [1839]; **35**, 24 [1840].
Wicke, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **83**, 175 [1852].
Nietzki, Archiv d. Pharmazie **204**, 429 [1874].
Schneegans u. Gerock, Journ. der Pharmazie f. Elsaß-Lothringen **19**, 3, 55 [1892]; Ref. Jahresber. d. Pharmazie **1892**, 164.

Rosenöl.

Das bulgarische, deutsche und indische Öl stammt vorwiegend von den roten Blüten der Rosa damascena Miller. Damascena alba L. dient nur zum Abgrenzen der Rosenfelder und liefert ein sonst zwar sehr ähnliches, im Geruch aber minderwertiges Öl. In Südfrankreich, wo hauptsächlich Rosenwasser und Rosenpomade hergestellt werden, hat man Rosa centifolia L. angepflanzt.

Eigenschaften: Das den Handel beherrschende bulgarische Öl, das in verhältnismäßig primitiver Weise gewonnen wird, ist eine hellgelbe, bisweilen leicht grünliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,855—0,870 und schwacher Linksdrehung. Höchstwert für das Lichtbrechungsvermögen ist $n_D^{25} = 1,466$. Bei 18—21° scheiden sich Paraffinkrystalle aus, das sog. Stearopten. Der flüssige Anteil des Öles, das sog. Elaeopten, löst sich in 70proz. Alkohol leicht auf. Die Säurezahl ist 0,5—3, die Esterzahl vor dem Acetylieren 8—16, nachher 204—216.

Zusammensetzung: Außer den 10—20% Stearopten, das eine Mischung eines bei 22° und eines bei 40—41° schmelzenden Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n} ist, enthält das Öl 66—74% Alkohole $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$, Geraniol, 5—10% Nerol, l-Citronellol, 1% Phenyläthylalkohol, 1% aliphatischen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ und 1% Eugenol.

Aber auch im Destillationswasser sind wertvolle Bestandteile, über 50% Phenyläthylalkohol und 26—30% Citronellal, enthalten.

Das von der Firma Schimmel & Co. destillierte und in den Handel gebrachte deutsche Öl ist viel stearoptenhaltiger, bis 42%. Der Gesamtalkoholgehalt des grünlichen, etwas leichteren Öles ist darum geringer und beträgt nur 54—60%. Darunter sind 13—16% l-Linalool und l-Citronellol. Außerdem sind noch n-Phenyläthylalkohol, n-Nonylaldehyd und Citral darin nachgewiesen.

Während das gelegentlich aus Frankreich kommende Öl leichter ist als das bulgarische und deutsche Öl, in seinem Stearoptengehalt, 26—35%, aber dem deutschen Öl ähnlich, war ein in Deutschland aus Rosa centifolia destilliertes Öl bei gleichem Stearoptengehalt schwerer als alle anderen; spez. Gewicht 0,8727 bei 25°.

Verfälschung: Wie alle wertvollen Öle ist ganz besonders das Rosenöl der Verfälschung mit anderen Ölen ausgesetzt. Das bulgarische Öl ist wahrscheinlich nie reines Rosenöl, sondern in den allermeisten Fällen und oft sehr stark mit Palmarosaöl versetzt. Indisches Öl ist stets mit Sandelholzöl verfälscht. Zur Beurteilung des Wertes von Rosenöl kann die Bestimmung des spez. Gewichtes dienen, des Drehungsvermögens, des Punktes, bei dem die ersten Paraffinkrystalle sich abscheiden — er liegt bei bulgarischem Öl zwischen 15 und 22°, bei deutschem zwischen 27 und 37° —, die Bestimmung des Stearoptengehalts, der für bulgarische Öle zwischen 10 und 15% liegen soll, eines etwaigen Walratgehalts, die Verseifung, die Acetylierung.

Ein Zusatz von Äthylalkohol macht sich rasch kenntlich beim Bestimmen der physikalischen Konstanten nach Ausschütteln mit Wasser.

Rosenöle, welche aus Petrolätherextrakten durch Wasserdampfdestillation gewonnen wurden, hatten andere Eigenschaften als die direkt aus den Blüten herausdestillierten Öle.

Aus französischen Rosenblüten extrahiert: Spez. Gewicht 0,967 bei 15°. $[\alpha]_D^{17} = -1° 55'$. Erstarrungspunkt +5° bis +7°. Esterzahl vor dem Acetylieren 4,6, nachher 295. Die 75 bis 80% Alkohole bestehen zu 75% aus Phenyläthylalkohol.

Aus deutschen Blüten: Spez. Gewicht 0,984 bei 19°. $[\alpha]_D^{17} = +0° 9'$. Erstarrungspunkt +12°. Esterzahl vor dem Acetylieren 4, nachher 313,5. Dieses Extraktöl enthält 75% Phenyläthylalkohol und 15% primäre aliphatische Alkohole.

Literatur nach 1800:

Saussure, Annales de Chim. et de Phys. [II] **13**, 337 [1820].
Blanchet, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 154 [1833].
Baur, Neues Jahrbuch f. d. Pharmazie **27**, 1 [1867]; **28**, 193 [1867]; Dinglers polytechn. Journ. **204**, 253 [1872].
Flückiger, Pharm. Journ. (London) [II] **10**, 147 [1869]; Zeitschr. f. Chemie **13**, 126 [1870].
Flückiger u. Power, Flück. Pharmakognosie. 3. Aufl. S. 170.
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 12 [1872].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 37; **1890**, II, 42; **1892**, I, 32; II, 36; **1896**, II, 66; **1897**, I, 39; **1898**, II, 43; **1901**, I, 48; **1904**, II, 82; **1906**, II, 67.
Poleck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3554 [1890].
Eckart, Archiv d. Pharmazie **229**, 355 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4205 [1891].
Markownikoff u. Reformatzky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 293 [1893].
Barbier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 177 [1893].
Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2708 [1893].
Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 185 [1894]; **53**, 225 [1896]; **56**, 506 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 749 [1898].
Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 472 [1894]; **53**, 238 [1896].
Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 922 [1896].
Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 42 [1896].
Dupont u. Guerlain, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 750 [1896].
Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 320 [1896].
Umney, Chemist and Druggist **49**, 795 [1896].
Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 1 [1897].
Jedermann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 96 [1897].
Raikow, Chem.-Ztg. **22**, 149 [1898].
Dietze, Süddeutsche Apoth.-Ztg. **38**, 672, 680 [1898].
Parry, Chemist and Druggist **63**, 246 [1903].
v. Soden, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 256 [1904].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1900**, II, 56; **1908**, I, 81; II, 105; **1910**, I, 89.
Parry, Chemist and Druggist **71**, 475 [1907]; **73**, 244 [1908].
Jeancard, Journ. de Parfumerie et Savonnerie **20**, 254 [1907].
Naumann, Chemist an Druggist **73**, 303 [1908].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1908**, II, 28.
Parry, Chemist and Druggist **77**, 531 [1910].

Bittermandelöl

ist das aus dem Glucosid Amygdalin der bitteren Samen des Prunus amygdalus Stockes durch Fermentwirkung abgespaltene Öl.

Im Handel ist aber fast ausschließlich das mit ihm identische Öl aus den Aprikosenkernen, den Samen der Prunus armeniaca L., als Bittermandelöl anzutreffen.

Gewinnung: Die zerriebenen und ausgepreßten Kerne werden mit 6—8 T. warmem Wasser angesetzt und zur Aufspaltung des Amygdalins 12 Stunden bei 50—60° gehalten und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Eigenschaften: Das blausäurehaltige Öl ist eine allmählich gelb werdende, optisch inaktive Flüssigkeit mit starkem Lichtbrechungsvermögen und dem spez. Gewicht 1,045—1,06 und löst sich in 1,5—2 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl ist Benzaldehyd mit oft ziemlich großem Gehalt an Blausäure und im Gefolge davon an Phenyloxyacetonitril, das durch Anlagerung von CNH an C_6H_5CHO entsteht. Als Oxydationsprodukt findet sich bei älteren Ölen häufig Benzoesäure.

Verwendung: Da der Blausäuregehalt der gewerblichen Verwendung des Bittermandelöls im Wege steht, wird es auch durch Schütteln mit Kalkmilch und Eisenvitriol blausäurefrei gemacht. Die Blausäure bildet damit unlösliches Calciumferrocyanid.

Verfälschung: An Stelle des Bittermandelöls wird gelegentlich auch das ihm geruchsverwandte, aber minderwertige Nitrobenzol verwendet. Auch findet man es als Fälschungsmittel neben dem künstlichen Benzaldehyd. Künstlicher Benzaldehyd macht sich bisweilen durch seinen Chlorgehalt kenntlich.

Literatur nach 1800:

Schaub, Diss. Marburg 1802.
Bohm, Scherers Allgem. Journ. d. Chemie (Leipzig) **10**, 126 [1803].
Schrader, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **11**, I, 259, 262 [1803].
Ittner, Schweiggers Journ. f. Pharmazie u. Physik **24**, 395.
Robiquet u. Vogel, Annales de Chim. et de Phys. **15**, 29 [1810]; **21**, 250 [1822]; Journ. de Pharm. et de Chim. [II] 8, 293 [1822]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **7**, I, 217 [1823].
Gay-Lussac, Poggendorffs Annalen d. Physik (N. F.) **23**, 1, 138 [1831]; Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik **16**, 1 [1831].
Stange, Repertorium f. d. Pharmazie [I] **14**, 329, 361 [1823]; **16**, 80 [1824].
Liebig u. Wöhler, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 252 [1832]; **22**, 1 [1837].
Boutron-Charlard, Annales de Chim. et de Phys. **44**, 352 [1837]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **25**, 175 [1838].
Winckler, Repertorium f. d. Pharmazie [I] **17**, 156 [1839]; Pharm. Centralbl. **1839**, 634.
Bertagnini, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 183 [1853].
Pettenkofer, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 81 [1862].
Vielhaber, Archiv d. Pharmazie **213**, 408 [1878].
Fileti, Gazzetta chimica ital. **8**, 446 [1878]; Ref. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 296 [1879].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 29; **1893**, I, 40; **1895**, I, 47; **1911**, II, 117.
Dietze, Pharm. Ztg. **41**, 780 [1896].
Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 196 [1896].
Dakin, Journ. Chem. Soc. **85**, 1512 [1904].
Velardi, La Parfumerie et Savonnerie **20**, 66 [1907].
Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. **26**, 5 [1907].
Caldwell u. Courtauld, Journ. Chem. Soc. **91**, 666 [1907].
Rosenthaler, Apoth.-Ztg. **22**, 680 [1907].
Taylor, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 154 [1908].
Feist, Archiv d. Pharmazie **246**, 208, 509 [1908]; **247**, 226, 542 [1909]; **248**, 101 [1910].
Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **246**, 365, 710 [1908]; Biochem. Zeitschr. **14**, 238 [1908]; **15**, 257 [1909].
Auld, Journ. Chem. Soc. **93**, 1251, 1276 [1908]; **95**, 927 [1909].
Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **29**, 576 [1909].
Tutin, Journ. Chem. Soc. **95**, 663 [1909].
Walker u. Krieble, Journ. Chem. Soc. **95**, 1369, 1437 [1909].
Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **248**, 105, 534 [1910].
De Plato, Ann. della R. Stazione chim.-agrar. sperimentale **1910**, Ser. II, Vol. IV. Rom 1911.

Kirschlorbeeröl

entsteht, ähnlich wie das Bittermandelöl aus Amygdalin, aus dem Laurocerasin, einer Verbindung von 1 Mol. Amygdalin mit 1 Mol. Amygdalinsäure und 6 Mol. Wasser, die in den Blättern des Prunus laurocerasus L. vorhanden ist.

Auch in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung deckt sich das Öl nahezu vollständig mit Bittermandelöl. Nur der Geruch ist etwas verschieden und erklärt sich vielleicht mit einem geringen Gehalt des Öles an Benzylalkohol.

Literatur nach 1800:

Schaub, Diss. Marburg 1802.
Schrader, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **11**, I, 259 [1803].
Umney, Pharm. Journ. (London) [II] **10**, 467 [1869]; vgl. [III] **5**, 761 [1875].
Lehmann, Neues Repertorium f. d. Pharmazie **23**, 449 [1874]; Pharm. Zeitschr. f. Rußland **24**, 353, 369, 385, 401 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 569 [1885].
Tilden, Pharm. Journ. (London) [III] **5**, 761 [1875].

Wildkirschenrindenöl

entsteht beim Einmaischen der Rinde von Prunus virginiana Mill. mit Wasser. Sowohl das Glucosid, aus dem es entsteht, wie das Enzym sind noch nicht ermittelt.

Das Öl gleicht aber durchaus dem Bittermandelöl.

Auch die Rinde von Prunus sphaerocarpa Sw., Rosacu, Brasilien, liefert ein schweres Öl mit Bittermandelölgeruch.

Literatur:

St. Procter, Amer. Journ. of Pharmacy **6**, 8 [1834].
Wm. Procter, Amer. Journ. of Pharmacy **10**, 197 [1838].
Power u. Weimar, Pharm. Rundschau (Neuyork) **5**, 203 [1887].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 48.
Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1891. S. 765.
Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **26**, 194 [1907].
Power u. Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 243 [1909].
Peckolt, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **20**, 594 [1910].

Nelkenwurzöl.

Auf der Wirkung eines Ferments beruht auch die Gewinnung von Eugenol aus der Wurzel von Geum urbanum L.

Literatur:

Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [IV] **18**, 369 [1903]; **21**, 481 [1905]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 870 [1905].

Copaivabalsamöl

aus dem Balsam mehrerer im Gebiet des Amazonas und seiner Nebenflüsse heimischen Copaiferaarten.

Die wichtigste Handelsware unter den verschiedenen Balsamen ist der größtenteils von Copaifera officinalis stammende Para- und Maracaibobalsam. Das flüssige Öl aus beiden ist farblos, gelblich oder bläulich, riecht nach Pfeffer und schmeckt bitterlich kratzend. Spez. Gewicht 0,900—0,910. $[\alpha]_D = -2° 32'$ bis $-35°$. In 90 proz. Alkohol löst es sich nicht vollständig auf. An Bestandteilen ist nur Caryophyllen ermittelt. Bisweilen wird das Öl mit Gurjunbalsamöl verfälscht.

Gelegentlich wurde für Maranhaobalsamöl ein etwas geringeres spez. Gewicht ermittelt, 0,889. Afrikanisches Balsamöl war schwerer (Dichte 0,917—0,928) und rechtsdrehend, bis $+22° 26'$. In ihm wurde Cadinen nachgewiesen. Angosturabalsamöl war ebenfalls schwerer, aber ganz schwach linksdrehend. Ein Parabalsamöl, dessen spez. Gewicht 0,918 war, fiel durch besonders starkes optisches Drehungsvermögen auf, $[\alpha]_D = -78° 48'$. In einem Surinambalsamöl wurden neben wenig Cadinen die Gegenwart zweier weiterer Sesquiterpene ermittelt, außerdem ein Sesquiterpenalkohol, Schmelzp. 113—115°, isoliert. Diese Bestandteile machen etwa 75% des Öles aus.

Literatur:

Blanchet, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 156 [1833].
Soubeiran u. Capitaine, Liebigs Annalen d. Chemie u, Pharmazie **34**, 321 [1840].
Posselt, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 67 [1849].
Strauß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 148 [1868].
Brix, Monatshefte f. Chemie **2**, 507 [1882].
Levy u. Engländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3206 [1885]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 189 [1887].
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **22**, 452 [1891]; **24** 215, [1893].
Van Itallie u. Nieuwland, Archiv d. Pharmazie **242**, 539 [1904].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 15; **1908**, II, 36; **1909**, I, 34.
Kline, Amer. Journ. of Pharmacy **77**, 185 [1905],
Evans Sons, Lescher u. Webb Ltd., Chemist and Druggist **72**, 276 [1908].
Parry, Chemist and Druggist **74**, 270 [1908].
Evans, Evans Analyt. Report **1907**, 18.
Utz, Chem. Revue der Fett- u. Harzind. **15**, 218 [1908].
v. Soden, Chem.-Ztg. **33**, 428 [1909].

Cabriuvaholzöl

aus dem sehr wertvollen Holz der brasilianischen Myrocarpus fastigiatus Fr. All.

Das hellgelbe, schwachriechende Öl hat das spez. Gewicht 0,928 und dreht optisch 8° links.

Literatur:

Peckolt, Katalog der Nationalausstellung in Rio **1866**, 48.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, I, 69.

Öl von Robinia Pseudo-Acacia, Leguminose.

Das Extraktöl der Blüten hat das spez. Gewicht 1,05 und siedet bei 5 mm Druck von 60—150°. Es enthält 9% Ester. An Bestandteilen ist isoliert worden: Anthranilsäuremethylester, Indol, Heliotropin, ein nach Pfirsich riechender Aldehyd, Benzylalkohol, Nerol (?), Linalool, α-Terpineol.

Literatur:

Verschaffelt, Chem. Weekblad **1908**, Nr. 25, 1.
Elze, Chem.-Ztg. **34**, 814 [1910],

Carquejaöl

aus Genista tridentata, Brasilien, ist eine gelbe, unangenehm campherartig riechende, 31° 15′ linksdrehende Flüssigkeit von hohem spez. Gewicht, 0,9962 und hoher Verseifungszahl, 190,5. Offenbar handelt es sich bei dem Ester um ein Acetat. Im Vorlauf der Destillation waren kleine Mengen Cineol nachzuweisen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, I, 70.

Indigoferaöl

entsteht bei der Digestion der Blätter von Indigofera galegoides D. C. in Wasser von 50° aus einem Glucosid. Es enthält neben Benzaldehyd und Blausäure kleine Mengen von Äthyl- und Methylalkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 75; **1896**, I, 75.
s'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1894**, 43.

Sappanblätteröl.

Das Öl aus den Blättern der Caesalpinia Sappan L. ist eine farblose, optisch stark rechtsdrehende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,825 bei 28°, deren Hauptbestandteil d-Phellandren ist. Auch wurde das Auftreten von Methylalkohol bei der Destillation beobachtet.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1898**, I, 57.

Tolubalsamöl,

aus dem Harze der Toluifera balsamum Mill. gewonnen. Das Öl ist durch einen sehr angenehmen Hyacinthengeruch ausgezeichnet. Sein spez. Gewicht schwankt, je nach dem Destillationsbetrieb, zwischen 0,945 und 1,09. Sein optisches Drehungsvermögen ist nur schwach, positiv oder negativ. Die hohe Verseifungszahl, ca. 180, rührt wahrscheinlich von Benzoesäure- und Zimtsäureestern her.

Dem Perubalsambaume, dessen Harzöl mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, nahe verwandt ist der Myroxylon peruiferum. Von ihm wurde ein angenehm riechendes Blätteröl erhalten, spez. Gewicht 0,874 bei 14°, ein Rindenöl, spez. Gewicht 0,924 bei 15° oder 1,139 bei 17°, und ein sassafrasähnlich riechendes Holzöl, spez. Gewicht 0,852 bei 15°.

Das farblose, ziemlich leichtflüssige Balsamöl der Hardwickia binata Roxb., Vorderindien, hat das spez. Gewicht 0,9062 und löst sich in 5 und mehr Teilen 95proz. Alkohol. Säure- und Esterzahl sind sehr klein.

Literatur nach 1800:

Deville, Annales de Chim. et de Phys. [III] **3**, 151 [1841]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 304 [1842].
Kopp, Journ. de Pharm. et de Chim. [III] **11**, 425 [1847].
Schorling, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 71 [1856].
Busse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 830 [1876].
Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **17**, 49 [1879].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 86.

Öl von Dalbergia Cumingiana Berk., Leguminose, Java.

Das Öl hatte das spez. Gewicht 0,891 bei 26° und drehte 4° 31′ links. Die Esterzahl war 5, nach dem Acetylieren 116. Das Öl begann erst bei 260° zu sieden und zersetzte sich von 310° an. Aldehyde konnten nicht nachgewiesen werden.

Literatur:

Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indie **1906**, 45.

Geraniumöl

stammt hauptsächlich von Pelargonium odoratissimum Willd., Pelargonium capitatum Ait. und Pelargonium roseum Willd.

Gewinnung: Das Öl hat seinen Sitz in allen grünen Teilen der Pflanze und wird durch Destillation des ganzen Krautes mit Wasserdampf gewonnen.

Eigenschaften: Das farblose, grünliche oder bräunliche Öl hat einen angenehmen Rosengeruch. Je nach der Herkunft, ob es französisches Öl ist oder afrikanisches oder aus Réunion stammt, aus Spanien, Deutschland oder auch Sizilien, zeigen sich Unterschiede im spez. Gewicht und vor allem in dem entscheidenden Estergehalt. Das spez. Gewicht schwankt von 0,89—0,906, $[\alpha]_D$ liegt zwischen —6° und —16°. Alle Öle, außer dem spanischen und sizilianischen, lösen sich in 2—3 T. 70 proz. Alkohol klar auf.

Zusammensetzung: Der Wert des Öles wird durch den Gehalt an Alkoholen und Estern bestimmt. Der Gesamtalkoholgehalt kann, wie im Réunionöl, bis 80% steigen, der Estergehalt schwankt zwischen 19 und 42%. An Alkoholen sind nachgewiesen: Geraniol, Citronellol, Linalool, Amylalkohol; an veresterten Säuren: Tiglinsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, außerdem l-Menthon, Citral, eine Verbindung $(C_{10}H_{17})_2O$, Siedep.$_{10}$ = 165—170°, Pinen, Phellandren, ein bei 63° schmelzendes Paraffin und Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$.

Besonders hochgeschätzt ist das spanische Öl mit bis 42% Geranyltiglinat, 45% Geraniol, 25% Citronellol; das algerische Öl hat 60% Geraniol neben 15% Citronellol. Im Reuniongeraniumöl ist außer l-Linalool α-Terpineol und Phenyläthylalkohol nachgewiesen worden.

Verfälschung: Zusätze von Terpentinöl, Cedernholzöl und fetten Ölen machen sich leicht durch ihre Unlöslichkeit in 70 proz. Alkohol kenntlich. Um eine hohe Esterzahl vortäuschen zu können, setzt man dem Öle gelegentlich auch Benzoesäureester und andere künstliche Produkte zu.

Literatur:

Pleß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 54 [1846].
Recluz, Pharm. Journ. (London) [I] **11**, 325 [1852].
Gintl, Jahresber. d. Chemie **1879**, 942.
Sawer, Ordorographia. London 1892. **1**, 42.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 31; **1909**, I, 50; **1910**, II, 51; **1911**, II, 46.
Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] **49**, 191 [1894].
Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 281, 334 [1894].
Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 472 [1894]; **53**, 238 [1896].
Tiemann u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 924 [1896].
Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [III] **19**, 788 [1898].

Kapuzinerkressenöl

aus dem zerkleinerten Kraut des Tropaeolum majus L., als eine bräunliche Flüssigkeit von scharfem Kressengeruch. Es besteht fast ganz aus Benzylsenföl, das beim Fermentieren des Glucotropaeolins entstanden ist. Wird das Kraut nicht zerkleinert, so entsteht bei der Wasserdampfdestillation aus dem Glucosid Benzylcyanid.

Literatur:

A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 518 [1874].
Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 111 [1899].

Cocablätteröl

aus Erythroxylon coca Lam. var. Spruceanum Brck. besteht in der Hauptsache aus Methylsalicylat mit kleinen Mengen Aceton und Methylalkohol.

Das Öl aus dem Holze der Erythroxylon Monogynum Roxb. bildet eine klebrige, angenehm nach Guajakholz riechende Krystallmasse und enthält reichliche Mengen eines bei 117—118° schmelzenden Alkohols $C_{20}H_{32}O$. Verseifungszahl vor dem Acetylieren 8,33, nachher 131. Das Öl löst sich in 1 T. 90proz. Alkohol mit geringer Trübung.

Literatur:

Niemann, Diss. Göttingen 1860.
Lossen, Diss. Göttingen 1862.
van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 425 [1894]; s'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1894**, 43.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 47; **1896**, I, 75; **1904**, I, 100.

Guajakholzöl

aus dem Holze der Bulnesia Sarmienti Lor., Argentinien, ist ein in 70proz. Alkohol lösliches, zähes, dickflüssiges, allmählich krystallisierendes Öl mit einem sehr angenehmen Veilchen- und Teegeruch. Spez. Gewicht 0,965—0,975 bei 30°. $[\alpha]_D^{30} = -6°$ bis $-7°$. Über den Geruchsträger weiß man noch nichts. Der krystallisierende Bestandteil ist das rein bei 91° schmelzende Sesquiterpenhydrat Guajol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 42; **1893**, I, 32; **1898**, I, 26; II, 30.
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 395 [1894].
Dietze, Süddeutsche Apoth.-Ztg. **38**, 680 [1898].

Japanisches Pfefferöl

ist das gelbgefärbte Öl der Früchte von Xanthoxylum piperitum D. C.

Sein spez. Gewicht beträgt 0,973, sein Hauptbestandteil ist Citral. Außerdem wurde ein bei 162° siedendes Terpen und eine krystalline Verbindung $C_{10}H_6O_4$ ermittelt.

Das farblose Öl der Samen von Xanthoxylum Hamiltonianum hat das spez. Gewicht 0,840 und riecht angenehm und nachhaltig nach Geranium- und Bergamottöl.

Literatur:

Stenhouse, Pharm. Journ. (London) [I] **17**, 19 [1857]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 236 [1857].
Helbing, Jahresber. d. Pharmazie **1887**, 157; **1888**, 128.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 49.

Wartaraöl

ist das corianderähnlich riechende Öl angeblich aus den Früchten des indischen Xanthoxylum alatum Roxb. und Xanthoxylum acanthopodium D. C. Es hat das spez. Gewicht 0,871—0,874, ist schwach rechtsdrehend und löst sich in 1 T. 80proz. Alkohol. Es enthält 30% Dipenten, ca. 50% d-Linalool und 3% Zimtsäuremethylester.

In eigener Destillation erhielten Schimmel & Co. aus nordbengalischen Früchten außer einer bei 83° schmelzenden festen Substanz ein Öl mit dem spez. Gewicht 0,8653; $[\alpha]_D = -23° 35'$; $n_D^{20} = 1,48131$; Säurezahl 0,9; Esterzahl 10,7, nach dem Acetylieren 33,6. Das Öl löste sich in 2,6 und mehr Teilen 90proz. Alkohol und enthielt offenbar fast nur Kohlenwasserstoffe, unter anderem Phellandren.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1900**, I, 50; **1901**, I, 62; **1910**, II, 137.

Rautenöl,

das Öl der Ruta graveolens L.

Die farblose oder gelbe Flüssigkeit ist außerordentlich leicht, spez. Gewicht 0,833—0,840, schwach rechtsdrehend und erstarrt bei +8 bis +10°. In 2—3 T. 70proz. Alkohol ist sie klar löslich. In der Verdünnung ist der sonst sehr intensive Geruch des Öles angenehm. Das

Öl besteht zu 90% aus Methylheptyl- und Methylnonylketon. Außerdem ist die Gegenwart von Laurinaldehyd, Methylanthranilsäure- und anderen Estern wahrscheinlich gemacht.

Verfälschung: Zusätze von Petroleum, Terpentinöl und anderem erkennt man am sichersten bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Literatur nach 1800:

Mähl, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **20**, II, 29 [1811].
Will, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 235 [1840].
Cahours, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **26**, 262 [1848].
Gerhard, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 242 [1848].
Williams, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 374 [1858].
Hallwachs, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 107 [1860].
Harbordt, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 293 [1862].
Giesecke, Zeitschr. f. Chemie **13**, 428 [1870].
v. Gorup-Besanez u. Grimm, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 275 [1871].
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 1044 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 65; **1901**, II, 47.
Thoms, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **11**, 3 [1901]; Pharm. Ztg. **46**, 1026 [1901].
Carette, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1225 [1900]; Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **13**, 412 [1901].
Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902]; Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **12**, 267 [1902].
Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902].
Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1585 [1902]; **83**, 145 [1903].

Algerisches Rautenöl

stammt von Ruta bracteosa L. und unterscheidet sich auffallend von dem französischen Rautenöl, weil es selbst bei —15° noch flüssig ist. Es hat das spez. Gewicht 0,841—0,842 und ist schwach linksdrehend. Es löst sich in 2 T. 70 proz. Alkohol, scheidet aber bei weiterem Alkoholzusatz Paraffin ab. Hauptbestandteil ist Methylheptylketon und wenig Methylnonylketon. Der Estergehalt ist durch die Verseifungszahl 64 bestimmt. Nachgewiesen ist der Salicylsäuremethylester sowie nicht näher charakterisierte Valeriansäure- und Essigsäureester. Außerdem ist noch im Öl aufgefunden worden: l-Pinen, Limonen, Cineol, Methylheptyl- und Methylnonylcarbinol, sowie eine chinolinähnliche Base.

In Algier wird als sog. Sommerrautenöl das Öl von Ruta montana L. destilliert und ist dem französischen Öl sehr ähnlich. Es enthält überwiegend Methylnonylketon und hat den Erstarrungspunkt +5 bis +10°. Es ist ganz schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,831.

Literatur:

v. Soden u. Henle, Pharm. Ztg. **46**, 277 [1901].
Birckenstock, Moniteur scient. Quesneville, Mai 1906.
Carette, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **24**, 58 [1906].
Jadin, Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1911**, I, 11.

Öl der Boronia polygalifolia

erinnert im Geruch an Esdragon und Raute. Es hat das spez. Gewicht 0,839 und dreht 10° rechts. 84% des Öles sieden zwischen 150 und 190°.

Literatur:

Umney, Imp. Instit. Journ. **2**, 302 [1896]; Pharm. Journ. (London) **57**, 199 [1896].

Öl von Aegle marmalos Corr., Rutacee, Insel Madura.

Das schwach gelbe Öl der frischen Blätter hat das spez. Gewicht 0,856, $[\alpha]_D^{26} = 10{,}71°$; Verseifungszahl 10,6 und enthält Limonen. Beim Stehen an der Luft verliert das Öl innerhalb 1/4 Stunde ca. 8% seines Gewichts und trübt sich stark. Schließlich wird es dickflüssig und harzig.

Literatur:

Ritsema, Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indie **1908**, 52.

Buccublätteröl

heißt das Destillat der runden Blätter von Barosma betulina Bark. und der langen Blätter von Barosma serratifolia Willd. im südlichen Afrika.

Beide Öle haben das spez. Gewicht ca. 0,94—0,96. Nur ist das erste Öl reicher an Diosphenol, das sich bei gewöhnlicher Temperatur krystallisch daraus abscheidet. An sonstigen Bestandteilen sind ein stark rechtsdrehendes Terpen $C_{10}H_{18}$ sowie ein linksdrehendes Keton $C_{10}H_{18}O$ mit Pfefferminzgeruch ermittelt.

Als Buccublätteröl wird auch das Destillat der Blätter von Diorsma succulenta var. Bergiana bezeichnet, das auch in der Tat dem Öl der Barosma betulina zu entsprechen scheint. Es ist halbfest und riecht nach Pfefferminz.

Den Buccublättern beigemischt werden bisweilen die Blätter des Empleurum serrulatum Ait., obwohl ihr Öl schon durch seinen ausgesprochenen Rautengeruch sich deutlich unterscheidet. Es hat das spez. Gewicht 0,9464 und scheint in der Hauptsache aus Methylnonylketon zu bestehen.

Literatur:

Brandes, Archiv d. Pharmazie **22**, 229 [1827].
Flückiger, Pharm. Journ. (London) [III] **11**, 174, 219 [1880].
Spica, Gazzetta chimica ital. **15**, 195 [1885]; Ref. Jahresber. d. Chemie **1885**, 56.
Shimoyama, Archiv d. Pharmazie **226**, 403 [1888].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, I, 6.
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 796 [1895].
Bialobrzeski, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **35**, 401, 417, 433, 449 [1896].
Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 433 [1896].
Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 49 [1901].
Sage, Chemist and Druggist **65**, 506, 717 [1904].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 11.
Chemist and Druggist **76**, 358 [1910].
Holmes, Pharm. Journ. **85**, 69 [1910].

Öl von Barosma pulchellum (L.), Bartl. et Wende.

Eigenschaften: Das goldgelbe Öl der Blätter riecht citronenartig, hat aber einen unangenehmen narkotischen Nebengeruch. Das spez. Gewicht ist 0,8830; $[\alpha]_D = +8° 36'$; $n_D^{20} = 1,4577$.

Zusammensetzung: Säurezahl war 18,5, Esterzahl 27,2, nach dem Acetylieren 237, entsprechend 79,3% Alkoholen $C_{10}H_{18}O$. An Bestandteilen ist nachgewiesen: Citronellal, d-Citronellol, Isopulegol, Methylheptenon, Menthon, Citronellsäure und ein Phenol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 96; **1910**, I, 17.

Öl von Barosma crenulata L.

Das Öl dieser Blätter riecht nach Minze, hat das spez. Gewicht 0,936, $[\alpha]_D = -15° 22'$, $n_D^{20} = 1,480$ und löst sich unter Paraffinabscheidung in 2,5 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 20.

Jaborandiblätteröl

stammt von Pilocarpus Jaborandi Holmes. Das bisweilen festwerdende Öl riecht rautenähnlich und schmeckt fruchtartig. Es ist schwach rechtsdrehend, hat das spez. Gewicht 0,865 bis 0,895 und löst sich in 2 T. 80 proz. Alkohol auf. In den niederen Fraktionen ist wahrscheinlich Dipenten enthalten, im hochsiedenden ein offenbar olefinischer Kohlenwasserstoff, Schmelzp. 27—28°.

Literatur:

Hardy, Bulletin de la Soc. chim. II, **24**, 497 [1876].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 44; **1899**, I, 28.

Angosturarindenöl

aus der Rinde von Cusparia trifoliata Engl.

Das aromatisch riechende und schmeckende gelbliche Öl hat das spez. Gewicht 0,93 bis 0,96 und dreht optisch 36—50° links. Die Linksdrehung ist von l-Cadinen verursacht, neben dem sich aber noch ein zweites Sesquiterpen im Öl findet. Im Niedrigsiedenden findet sich ein Terpen, das wahrscheinlich Pinen ist. Geruchsträger ist angeblich ein optisch inaktiver Sesquiterpenalkohol.

Literatur:

Herzog, Archiv d. Pharmazie **143**, 146 [1858].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 47.
Oberlin u. Schlagdenhaufen, Journ. de Pharm. et de Chim. [IV] **26**, 130 [1877].
Beckurts u. Nehring, Archiv d. Pharmazie **229**, 612 [1891].
Beckurts u. Troeger, Archiv d. Pharmazie **235**, 518, 634 [1897]; **236**, 392 [1898].

Toddalia acculeata Pers.,

Indien, enthält in der Wurzel ein zimt- und melissenartig riechendes, in den Blättern ein angenehm nach Verbena und Basilicum riechendes Öl. Das dünnflüssige Blätteröl enthält viel Citronellal und einen hochsiedenden Alkohol.

Der Toddalia nahe verwandt ist die Evodia simplex Cordem. Das Öl der Wurzeln und Blätter ist gelbgrün, leicht beweglich, ziemlich schwer, spez. Gewicht 0,9737, optisch linksdrehend und löst sich in 1 T. 80 proz. Alkohol unter geringer Paraffinabscheidung. Als Bestandteile sind Eugenolmethyläther und ein bei 80—81° schmelzendes Paraffin nachgewiesen. Die Verseifungszahl vor der Acetylierung war 18,5, nachher 63,3.

Das Öl der Blätter von Usi (Evodia hortensis Forst., Diosmacee), Samoa, ist hellbraun, riecht chinonartig, hat das spez. Gewicht 0,9450, $[\alpha]_D = -10°$, $n_D^{20} = 1,49685$ und löst sich in 2 T. 90 proz. Alkohol.

Aus dem Holz der Fagara octandra L. wurde ein hellgelbes, nach Linalool riechendes, optisch schwach rechtsdrehendes Öl vom spez. Gewicht 0,922 erhalten. Es löst sich in $^1/_2$ T. 90 proz. Alkohol auf, um sich mit $1^1/_2$ T. wieder als Trübung abzuscheiden.

Das Öl der Wurzeln von Fagara xanthoxyloides Lam. enthält außer Dipenten, Linalool und Cadinen (?) ein Lacton $C_{12}H_8O_4$, sog. Xanthotoxin.

Das Öl der Fruchtschalen hat das spez. Gewicht 0,9229, $[\alpha]_D = -1,20°$, Säurezahl 2,19, Esterzahl 58,51. An Bestandteilen wurden ermittelt: Methyl-n-nonylketon mit einem Aldehyd, vielleicht Decylaldehyd, Xanthotoxin, n-Caprinsäure, frei und verestert, Essigsäure, verestert, Dipenten, Linalool und ein Sesquiterpen.

Das trockene Kraut der Psoralea bituminosa L., Riviera, liefert ein bei gewöhnlicher Temperatur halbfestes Öl vom spez. Gewicht 0,8988 bei 25°. Die verhältnismäßig hohe Säurezahl 57,18 ist auf die Gegenwart von Fettsäuren, Schmelzp. 38—40°, zurückzuführen.

Literatur:

Schnitzer, Wittsteins Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharmazie **11**, 1 [1862].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 64; **1903**, II, 80; **1905**, I, 83; **1906**, II, 83; **1908**, II, 146; **1911**, II, 42.
Thoms, Apoth.-Ztg. **16**, 619 [1901]; Chem.-Ztg. **34**, 1279 [1910].
Prieß, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **21**, 227 [1911].

Öl von Trifolium pratense L.

Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene Öl der Blüten riecht ziemlich unangenehm, hat das spez. Gewicht 0,9476 und dreht 4° 10′ nach rechts. An Bestandteilen wurde Furfurol nachgewiesen.

Literatur:

Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **97**, 232 [1910].

Öl von Trifolium inkarnatum L.

Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene Öl der Blüten hat das spez. Gewicht 0,9597 und dreht 1° 48′ nach links. Außer Furfurol wurde kein Bestandteil nachgewiesen.

Literatur:

Rogerson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1004 [1910].

Die ätherischen Öle aus den Schalen der Agrumenfrüchte, Citronenöl, Pomeranzenöl, Bergamottöl, Cedroöl, Limettöl, Mandarinenöl, Pompelmusöl, können wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen Wasser und Wärme nicht mit Wasserdampf herausdestilliert werden und werden deshalb durch Auspressen aus den vom Fruchtfleisch befreiten Schalen gewonnen. Meist mit besonderen Instrumenten werden die Ölzellen der Schalen aufgerissen und dann gegen einen Schwamm gedrückt, der sich mit dem Öl füllt. In Südfrankreich benützt man eine mit aufrechtstehenden Messingnadeln versehene Schüssel, in der sich das Öl aus den aufgerissenen Zellen direkt ansammelte. Alle Öle sind verhältnismäßig leicht, alle optisch rechtsdrehend und enthalten als Hauptbestandteil Terpene, insbesondere d-Limonen.

Citronenöl

aus den Fruchtschalen von Citrus Limonum Risso.

Eigenschaften: Die hellgelbe, angenehm nach Citronen riechende, anfangs mild, dann bitter schmeckende Flüssigkeit, hat des spez. Gewicht 0,858—0,861 und dreht 60—64°, selten 67° nach rechts. Californisches Öl dreht nur 54° nach rechts. Sizilische Öle mit dem Drehungswinkel 59—61° stammen aus Messina, Nizza, mit dem Winkel 61—63° aus Acireale, S. Teresa di Riva, Scaletta, S. Lucia, Patti, S. Agata, S. Stefano, mit dem Winkel 63—64° aus Catania, Giarre, Gardini, Acireale, Leutini, mit dem Winkel 64—67° aus Barcellona, Siracusa. Wegen der Gegenwart schleimiger und wachsartiger Substanzen im Öl läßt sich auch in 90proz. Alkohol keine Lösung erzielen.

Zusammensetzung: Das Citronenöl besteht zu $^9/_{10}$ aus Kohlenwasserstoffen, vor allem d-Limonen mit größeren Mengen l-β-Pinen, ferner l- und i-α-Pinen, l-Camphen, β-Phellandren und γ-Terpinen. An Sesquiterpenen kommt neben Bisabolen wahrscheinlich auch Cadinen vor. Außerdem sind nachgewiesen: 7—10% Citral, Citronellal, Oktyl- und Nonylaldehyd, Methylheptenon, Geraniol, Terpineol, Geranylacetat, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester, ein Phenol, Schmelzp. 89°, ein Lacton $C_{11}H_{10}O_4$, Schmelzp. 146—147°, eine Verbindung, Schmelzp. 76°, fluorescierende Säuren, ein Sesquiterpen, Eisen- und Kaliumsalze als sog. Citrapten.

Veränderung und Verfälschung: Einwirkung von Licht und Luft sind dem Citronenöl schädlich. Es verliert seine Farbe, scheidet einen dunklen Bodensatz ab, wird schwerer und in 90proz. Alkohol löslicher. Als Verfälschungsmittel findet man am häufigsten Terpentinöl angewendet, bisweilen zusammen mit Pomeranzenöl, das den Verlust an Drehungsvermögen wieder gut machen soll. Dem kommt man durch Bestimmung des Drehungsunterschiedes, den die ersten Fraktionen bei reinem und unreinem Öl zeigen, auf die Spur. Verfälschung mit fettem Öl entdeckt man mit der Rückstandsbestimmung. Im übrigen aber liefert die Citralbestimmung ein gutes Kriterium für die Güte des Öles.

Das Öl der süßen Limone, Citrus Limonum dulcis, das bisweilen gemischt mit süßem Pomeranzenöl als Cedroöl in den Handel kommt, hat das spez. Gewicht 0,856—0,858 und $[\alpha]_D^{21} = 64° 15'—64° 30'$. Beim Stehen scheidet es Krystalle ab.

Literatur nach 1800:

Saussure, Annales de Chim. et de Phys. [II] **13**, 262 [1820]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 157 [1832].

Dumas, Annales de Chim. et de Phys. [II] **52**, 45 [1833]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 255 [1833]; **9**, 61 [1834].

Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 318 [1833].

Mulder, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 69 [1839].

Soubeiran u. Capitaine, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **26**, 1 [1840]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 317 [1840].

Gerhardt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **17**, 314 [1843].

Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [III] **37**, 233 [1853]; **38**, 44 [1853]; **40**, 36 [1854]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 346 [1853].

Oppenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 628 [1872].

Wright, Journ. Chem. Soc. [II] **12**, 2, 317 [1874]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1320 [1874].

Tilden, Pharm. Journ. (London) [III] **8**, 190 [1877]; **9**, 654 [1879].

Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 290 [1885].

Lafont, Bulletin de la Soc. chim. [II] **48**, 777 [1887]; **49**, 17 [1888].

Bertram, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, II, 17.

Tilden u. Beck, Journ. Chem. Soc. **57**, 328 [1890]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 500 [1890].

Crismer, Bulletin de la Soc. chim. [III] **6**, 30 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 661 [1891].
Oliveri, Gazzetta chimica ital. **21**, I, 318 [1891]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 624 [1891].
Bouchardat u. Lafont, Journ. de Pharm. et de Chim. [V] **27**, 49 [1893].
Ladell, Pharm. Journ. (London) [III] **24**, 586 [1894].
Garnett, Chemist and Druggist **48**, 599 [1896].
Barbier u. Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 85 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 30; **1897**, I, 19; II, 22; **1903**, I, 28; **1905**, I, 26; II, 24; **1908**, II, 50; **1909**, II, 48.
Soldaini u. Barté, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 25 [1897].
Umney u. Swinton, Pharm. Journ. (London) **61**, 196, 370 [1898].
Gulli, Chemist and Druggist **62**, 22 [1903].
Berté, Chem.-Ztg. **29**, 805 [1905]; Chemist and Druggist **66**, 682 [1905].
Chace, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1475 [1908].
Berté u. Romeo, Annali del lab. chim. della camera di commercio et arti della provincia di Messina. Messina 1908.
Fleißig, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **1909**, Nr. 5.
Parry, Chemist and Druggist **74**, 121 [1909].
Chace, The occurence of Pinene in Lemon oil. U. States depart. of Agriculture, Bureau of Chem. Circular Nr. 46, 30. Okt. 1909.
Umney, The British and Colonial Druggist **1909**, 447.
Parry, Chemist and Druggist **75**, 786, 875 [1909].
Wiley, Chemist and Druggist **75**, 913 [1909].
Burgess, Chemist and Druggist **75**, 946 [1909].

Süßes Pomeranzenschalenöl

stammt von Citrus Aurantium Risso.

Das gelbe bis gelbbraune, nach Apfelsinen riechende und mild aromatisch schmeckende Öl hat bei 15° das spez. Gewicht 0,848—0,853 und dreht 95° 38'—98° nach rechts; n_D^{20} = 1,473—1,475.

Zu 90% besteht das Öl aus d-Limonen; außerdem sind nachgewiesen: Citral, Spuren Citronellol, Decylaldehyd, der wohlriechende Ester einer Säure C_{21}, der bei 64—65° schmilzt und sich bei Zusatz von viel 95proz. Alkohol zum Öl als unlösliches braunes Pulver niederschlägt, der Ester einer Säure C_{17} und Buttersäure, Anthranilsäuremethylester, Linalool (?), Stearopten.

Verfälschungen des Öles mit Terpentinöl, auch Citronenöl, sind an dem geringeren Drehungsvermögen, besonders der ersten 10%, leicht zu erkennen. Der Abdampfrückstand des unverfälschten Öles beträgt 1,5—4%.

Bitteres Pomeranzenschalenöl

hat das spez. Gewicht 0,852—0,857 bei 15°, $[\alpha]_D^{20} = +89° 30'$ bei $+94°$, $n_D^{20} = 1,473—1,475$. Der Abdampfrückstand beträgt hier 3—5%.

Literatur:

Soubeiran u. Capitaine, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 319 [1840].
Wright, Chem. News **27**, 260 [1873]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 148 [1873].
Völckel, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 120 [1841].
Wright u. Piesse, Chem. News **24**, 147 [1871].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 289 [1884].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 202 [1891].
Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [III] **19**, 361 [1898].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, I, 29; **1900**, I, 18; **1906**, II, 25; **1910**, I, 65.
Parry, Chemist and Druggist **56**, 376, 462, 722 [1900].
Dowzard, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 474 [1908].
Bennett, Perf. and Essent. Oil Record **1**, 230 [1910].
Parry, Perf. and Essent. Oil Record **1**, 251 [1910].

Bergamottöl

stammt von Citrus Bergamia Risso.

Eigenschaften: Das braungelbe, öfters durch Kupfer grüngefärbte Öl, hat einen sehr angenehmen Geruch, schmeckt aber bitter. Sein spez. Gewicht ist 0,887—0,886; dreht 8 bis 24° nach rechts; löst sich in $^1/_1$—$^1/_2$ T. 90proz. Alkohol und hinterläßt beim Verdampfen 4,75—6% Rückstand.

Zusammensetzung: Oft bis über die Hälfte des Öles besteht aus d-Limonen und vielleicht Dipenten. Geruchsträger sind 34—45% Linalylacetat und freies Nerol, Terpineol, l-Linalool und Dihydrocuminalkohol. Außerdem sind 5% geruchloser Monomethyläther des Dioxycumarins und freie Essigsäure nachgewiesen. Säurezahl bis 3,5.

Verfälschung: Zusätze von Terpentinöl, Citronenöl, Pomeranzenöl usw. erniedrigen, fettes Öl, Cedernholzöl, Gurjunbalsamöl erhöhen das spez. Gewicht. Fettes Öl vermehrt auch den Rückstand. Wertbestimmend aber ist für Bergamottöl der Estergehalt. Zusatz von Citronensäureester macht sich durch Erhöhung der Verseifungszahl des Verdampfungsrückstandes von 136—180 auf 254—262 kenntlich.

Literatur:

Mulder, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 70 [1839].
Ohme, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 320 [1839].
Soubeiran u. Capitaine, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 313 [1840].
Franke, Diss. Erlangen 1880.
Godefroy, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **19**, 1 [1881].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 290 [1884].
Tilden u. Beck, Journ. Chem. Soc. **57**, 323 [1890].
Crismer, Bulletin de la Soc. chim. [III] **6**, 30 [1891].
Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **12**, 379 [1891]; **14**, 28 [1893].
Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1182 [1892].
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **45**, 602 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 15; **1910**, I, 150; II, 39; **1911**, II, 115.
Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 35 [1896].
Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **3**, 155 [1908].
Dowzard, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 204 [1908].
Simmons, Chemist and Druggist **72**, 429 [1908].
Elze, Chem.-Ztg. **34**, 538 [1910].
Heine & Co., Seifensieder-Ztg. **37**, 750 [1910].

Cedroöl

stammt einmal von den „Cedri", den Früchten der Citrus medica Risso; dann von den „Cedrini", den Früchten der Citrus medica gibocarpa.

Das gelbe „Cedri"-Öl hat das spez. Gewicht 0,871, ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +67,8°$, und ist durch verhältnismäßig hohen Citralgehalt ausgezeichnet.

Das „Cedrini"-Öl hat das spez. Gewicht 0,850—0,852. Der Drehungswinkel steigt auf 80° 50′; 92% sieden unter 4 mm Druck bei 60—64° und bestehen zumeist aus Limonen neben Dipenten. Nachgewiesen sind noch 6% Citral; als nach kurzem Stehen beobachtete krystalline Abscheidung kommt eine bei 145° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{18}O_6$ in Betracht.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 18.
The Analyst **26**, 260 [1901].
Gulli, Chemist and Druggist **62**, 22, 454 [1903].
Burgess u. Child, Chemist and Druggist **62**, 57 [1903].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, I, 27.

Limettöl

ist der gemeinsame Name zweier verschiedener Öle:

Westindisches Limettöl

(Oil of Limette) aus den Fruchtschalen der Citrus medica L. var. acida Brandis gepreßt.

Eigenschaften: Das goldgelbe, ähnlich wie Citronenöl riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,878—0,901 und dreht 32° 50′—37° 30′ nach rechts. $[\alpha]_D$ der ersten 10% des Destillates

ist etwas höher oder höchstens 4° niedriger als $[\alpha]_D$ des ursprünglichen Öles. $n_D^{20} = 1,482$ bis 1,486. Das Öl löst sich in 4—10 T. 90 proz. Alkohol unter Wachs- oder Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung: Sein wichtigster Bestandteil ist Citral. Die Säurezahl ist 3,0, die Esterzahl 18—30. Der Abdampfrückstand macht 10—14, ja selbst bis 17,8% des Öles aus.

Das destillierte westindische Limettöl ist minderwertig und kommt als Oil of Limes in den Handel.

Literatur:

Watts, Pharm. Journ. (London) [III] **15**, 322 [1884].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **14**, 1005 [1884].
Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, II, 67.

Italienisches Limettöl

aus den Fruchtschalen der Citrus Limetta Risso.

Eigenschaften: Das braungelbe, ähnlich wie Bergamottöl riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,872 und dreht 58° 19′ nach rechts.

Zusammensetzung: Das Öl ähnelt auch in der Zusammensetzung dem Bergamottöl. Außer d-Limonen enthält es 26,3% Linalylacetat, ferner Linalool, l-Terpineol, ein Sesquiterpen. Beim Stehen scheidet es einen Bodensatz von Limettin ab.

Literatur:

Vohl, Archiv d. Pharmazie **124**, 16 [1853].
Tilden u. Beck, Journ. Chem. Soc. **57**, 323 [1890].
Tilden, Journ. Chem. Soc. **61**, 344 [1892].
Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 174 [1895].

Mandarinenöl

aus den Schalen der Citrus Madurensis Loureiro gepreßt.

Eigenschaften: Das goldgelbe, schwach blau fluorescierende, sehr angenehm riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,854—0,858 und dreht 65—75° nach rechts.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil ist d-Limonen. Nicht sicher bestimmt ist die Gegenwart von Citral und Citronellal. Nachgewiesen ist der Ester einer Säure mit 21 C-Atomen und der die Fluorescenz bedingende Methylanthranilsäuremethylester.

Spanisches Mandarinenöl aus unreifen Früchten roch weniger angenehm als das Öl der reifen Früchte, hatte das spez. Gewicht 0,8665, $n_D^{20} = 1,47900$, Säurezahl 0,2, Esterzahl 17,3 und löste sich klar in $^1/_2$ und mehr Teilen 95 proz. Alkohol. Wegen der tiefolivgrünen Farbe konnte die optische Drehung nicht beobachtet werden; die ersten 10% drehen 55° 12′ nach rechts.

Verfälschung: Außer mit fast wertlosen Terpenen wird das Mandarinenöl im Handel auch mit dem weniger angenehm riechenden Pomeranzen- und Citronenöl versetzt.

Literatur:

De Luca, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **45**, 904 [1857].
Sawer, Odorographia **1894**. I. 74.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, I, 68.
Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 583 [1897].
Flatau u. Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [III] **19**, 364 [1898].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 39.

Pompelmusöl

aus den Fruchtschalen der Citrus decumana L. gepreßt, riecht angenehm nach bitteren Pomeranzen, hat das spez. Gewicht 0,860 und dreht 94° 30′ rechts.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 27.

Bitteres Orangenblütenöl, Neroliöl,

in Südfrankreich aus den frischen Blüten der Citrus Bigaradia Risso durch Wasserdampfdestillation gewonnen.

Eigenschaften: Das gelbliche, am Licht braunrot werdende Öl fluoresciert schwach, riecht intensiv nach Blüten und schmeckt bitterlich. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,870

und 0,880. Die Polarisationsebene des Lichtes dreht es schwach rechts, +1° 30′ bis +5°. Spanisches Öl dreht stärker, bis +10° 54′. Das Öl löst sich in 2 T. 80 proz. Alkohol, scheidet aber mit mehr Alkohol Paraffinkryställchen ab. Auch in stark abgekühltem Öl pflegen sich große Mengen Paraffin abzuscheiden.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind nachgewiesen: Limonen, l-Pinen, l-Camphen (?), Dipenten, l-Linalool (?), d-Terpineol, Geraniol, Nerol, 7—18% Linalylacetat, Geranylacetat und Nerylacetat, Phenyläthylalkohol, Sesquiterpenalkohol, Decylaldehyd (?), Phenylessigsäure, Benzoesäure, 0,6% Anthranilsäuremethylester, Indol, Jasmon (?), Paraffin, Schmelzp. 55°. Algerisches Öl enthält bis 32% Ester, ohne daß aber deshalb die Qualität besser ist.

Verfälschung: Zusatz größerer Mengen Bergamottöl oder Petitgrainöl macht sich außer im Geruch durch Erhöhung des spezifischen Gewichts und der Esterzahl über 55 bemerkbar.

Literatur nach 1800:

Benatius, Berl. Jahrb. d. Pharmazie **1806**, 256.
Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **11**, 529 [1825].
Boullay, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **14**, 496 [1828].
Plissons, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **15**, 152 [1829].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, II, 26; **1894**, II, 40; **1899**, I, 35; **1901**, II, 42; **1902**, II, 60; **1903**, I, 54.
Tiemann u. Semmler, Berichte d. Deutsch. chem .Gesellschaft **26**, 2711 [1893].
Charabot u. Pillet, Bulletin de la Soc. chim. [II] **19**, 853 [1898].
Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **59**, 350 [1899].
Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2612 [1899]; Journ. f. prakt. Chemie [II] **64**, 259 [1901].
Schimmel & Co., Journ. f. prakt. Chemie [II] **62**, 524 [1900].
Theulier, Bulletin de la Soc. chim. [III] **25**, 762 [1901].
Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 24 [1902].
Hesse u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2355 [1902]; Journ. f. prakt. Chemie [II] **66**, 481 [1902].
Schimmel & Co., Leipzig, Journ. f. prakt. Chemie **67**, 315 [1903].
Charabot u. Laloue, Bulletin de la Soc. chim. [III] **31**, 884, 937 [1904].
Chapus, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **30**, 484 [1909].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1910**, I, 48.

Chinesisches Neroliöl

soll von der dornigen Citrus triptera abstammen. Das spez. Gewicht war 0,850, $[\alpha]_D = +35°$. Es siedete zwischen 165 und 220°. Sein Estergehalt betrug 4,97%, sein Gesamtalkoholgehalt 25,17%. Als Bestandteile werden Limonen, Camphen, Linalool, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester und ein Paraffin angegeben.

Literatur:

Umney u. Bennett, Pharm. Journ. **69**, 146 [1902].

Süßes Orangenblütenöl, Neroli Portugal,

aus den Blüten der Citrus Aurantium Risso, scheint im Handel nie rein vorzukommen, hat das spez. Gewicht 0,893 und dreht 16° 8′ nach rechts; nach neueren Berichten beträgt das spez. Gewicht 0,860—0,8685 und der Drehungswinkel +29° 30′ bis +45° 16′. Spanisches Öl, das sich in 90 proz. Alkohol leicht löste, ist noch etwas leichter.

Zusammensetzung: Im Öl französischer Provenienz, das 6,35% Ester enthielt, wurden d-Linalool, d-Limonen und d-Camphen nachgewiesen. Im spanischen Öl, das einen geringeren Estergehalt aufwies, waren 0,3% Anthranilsäuremethylester. Algerische Öle enthalten bis 34% Ester.

Literatur:

Theulier, Bulletin de la Soc. chim. [III] **27**, 278 [1902].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 81; **1910**, I, 81.
Chapus, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **30**, 484 [1909].

Süßes Orangenblüten-Extraktöl.

In Südfrankreich gewinnt man süßes Orangenblütenöl auch durch Extrahieren mit warmem Fett. Behandelt man einen solchen Extrakt mit Alkohol, destilliert dann im Vakuum vom alkoholischen Auszug den Alkohol ab und reinigt das zurückbleibende Öl durch Wasser-

dampf, so gewinnt man ein tiefdunkelbraunes Öl, dessen spez. Gewicht 0,9293, dessen Verseifungszahl 91,3—106 beträgt.

Zusammensetzung: Als Hauptbestandteil kommt l-Linalool in Betracht; außerdem wurden nachgewiesen: Linalylacetat, Geraniol, Spuren Benzaldehyd, 6,5—15% Anthranilsäuremethylester, Phenyläthylalkohol, Phenylessigsäureester, Phenylessigsäurenitril, Indol, eine nikotinartige Base, Jasmon, ein Sesquiterpenalkohol.

Literatur:

Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [II] **66**, 513 [1902].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 52.
v. Soden, Journ. f. prakt. Chemie [II] **69**, 256 [1904].

Limettblütenöl

aus den Blüten der Citrus Limetta Risso, hat das spez. Gewicht 0,870 und dreht optisch 20° 30′ nach rechts. Es scheint Anthranilsäuremethylester und Linalool zu enthalten.

Literatur:

Chemist and Druggist **56**, 993 [1900].

Limettblätteröl

ist blaßgelb und riecht lemongrasartig, das spez. Gewicht ist 0,878, $[\alpha]_D = +37° 30'$, die Säurezahl 3,6, die Esterzahl 23,0. Das Öl löst sich in 1/2 T. 90proz. Alkohol. 43% des Öles reagieren mit Bisulfit und sind wohl Citral.

Literatur:

Watts, Journ. Chem. Soc. **49**, 316 [1886].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 65.

Orangenblätteröl

aus den Blättern und Zweigen der Citrus Aurantium Risso.

Eigenschaften: Das gelbe Öl hat das spez. Gewicht 0,8602, $[\alpha]_D = +56° 46'$, $n_D^{20} = 1,472$.

Zusammensetzung: An Bestandteilen wurden nachgewiesen: 4% Citral, 4,1% Ester, 19,7% Gesamtalkohol, davon 12,7% Geraniol, ferner d-Camphen und Limonen. Die Gegenwart von Linalool ist wahrscheinlich gemacht.

Literatur:

Berichte der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse **1904**, II, 35.
Litterer, Bulletin de la Soc. chim. [III] **33**, 1079 [1905].

Petitgrainöl

aus den Blättern, Zweigen und jungen Früchten der bitteren Citrus Bigaradia Risso.

Eigenschaften: Das gelbliche, in erster Linie aus Paraguay stammende Öl hat das spez. Gewicht 0,887—0,900; der Winkel der optischen Drehung liegt zwischen +3° 43′ und —5°. Der Geruchswert ist geringer als der des Neroliöles, der Geschmack ist aromatisch und etwas bitter. Das Öl löst sich in 2 T. 80proz. Alkohol klar auf.

Zusammensetzung: Der wohl wichtigste Bestandteil des Petitgrainöls ist Linalylacetat, daneben Geranylacetat. Der Gesamtestergehalt des Öles schwankt zwischen 38 und 85%; meist beträgt er ca. 50%. Außerdem sind nachgewiesen: l-Linalool (?), Geraniol, d-Terpineol, Schmelzp. 35°, Nerol (?), l-Pinen (?), l-Camphen (?), d-Limonen, Dipenten, Spuren einer Base.

Petitgrainöl, nur aus Blättern destilliert, ist spezifisch schwerer und linksdrehend; es löst sich leichter in 80proz. Alkohol und enthält 47—70% Ester. Ein Öl westindischer Provenienz hatte das spez. Gewicht 0,853, $[\alpha]_D = +43° 36'$, Säurezahl 1,2, Esterzahl 6,1, und löste sich etwas trübe in 4—5 T. 90proz. Alkohol.

Literatur:

Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1186 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 59; **1902**, II, 65; **1910**, I, 82, 85.
Passy, Bulletin de la Soc. chim. [III] **17**, 519 [1897].
Charabot u. Pillet, Bulletin de la Soc. chim. [III] **21**, 73 [1899].
Parry, Chemist and Druggist **75**, 410 [1909].
Berichte der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse **1910**, II, 42.

Petitgrain citronnier

ist das Öl aus den Blättern und Zweigen, auch unreifen Früchten des Citrus Limonum Risso in Südfrankreich und Sizilien.

Eigenschaften: Das gelbe Öl hat ein spez. Gewicht zwischen 0,868 und 0,882 und dreht 21—34° nach rechts.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind ermittelt: 24% Citral, 10,5% Ester, bei 19,4% Gesamtalkohol 11,6% Geraniol, ferner Camphen und Limonen. Sizilisches Öl enthielt etwa doppelt so viel Gesamtalkohol, etwa dieselbe Estermenge und 29% Aldehyd.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 59; **1902**, I, 81; **1905**, I, 63.
Berichte der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse **1904**, II, 35
Litterer, Bulletin de la Soc. chim. [III] **33**, 1081 [1905].

Bergamottblätteröl,

das selten rein im Handel vorkommt, hat ein spez. Gewicht 0,870—0,873, dreht optisch 25 bis 26° nach rechts, ist in 1 T. 90proz. Alkohol löslich und enthält 32—34% Ester, wahrscheinlich Linalylacetat und etwas Anthranilsäuremethylester.

Literatur:

Gulli, Chemist and Druggist **60**, 995 [1902].

Mandarinenblätteröl

wird in Südfrankreich aus den Blättern des Citrus madurensis Loureiro destilliert.

Eigenschaften: Es ist schwerer als Wasser, spez. Gewicht 1,014, und in 6—6,5 T. 80proz. Alkohol löslich. Das gelbliche, stark lichtbrechende und stark blau fluorescierende Öl dreht 6° 40′—7° 46′ nach rechts. Sein Geruch ist neroliähnlich.

Zusammensetzung: Die Esterzahl beträgt 160—216. Es sind bis zu 50% Methylanthranilsäureester darin aufgefunden worden.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1902**, II, 88.
Charabot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 580 [1902].

Westindisches Sandelholzöl

führt seinen Namen zu unrecht und stammt von dem weißen, harten, graurindigen Holz der Amyris balsamifera L., die als Rutacee angesprochen wird.

Eigenschaften: Das spez. Gewicht des dicken, zähen, nicht angenehm, aber nur schwach riechenden Öles liegt zwischen 0,960 und 0,967, $[\alpha]_D = +24$ bis $+29°$.

Zusammensetzung: Außer Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol im Vorlauf sind d-Cadinen, Galipen und 42% einer optisch rechtsdrehenden Verbindung $C_{15}H_{25} \cdot OH$ und einer inaktiven Verbindung $C_{15}H_{23} \cdot OH$ ermittelt.

Literatur:

Deussen, Archiv d. Pharmazie **238**, 149 [1900]; **240**, 288 [1902].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, I, 72.

Herabolmyrrhenöl

wird im südlichen Arabien und an der Somaliküste aus dem emulsionartigen, an der Luft getrockneten Saft der Commiphora abyssinica Engl. und Commiphora Schimperi Engl. destilliert.

Eigenschaften: Das dickflüssige, gelb bis grünlich gefärbte, stark riechende Öl ist etwa so schwer wie Wasser, spez. Gewicht 0,988—1,011, und ist außerordentlich stark optisch linksdrehend. Es wurde $[\alpha]_D$ bis —136° beobachtet. Das Öl löst sich in 10 T. 90proz. Alkohol auf.

Zusammensetzung: Das Öl siedet von 220—325°. Die Säurezahl ist 6. An Säuren wurden Ameisensäure, Essigsäure und eine bei 159° schmelzende, nicht flüchtige Säure erkannt. Von Phenolen fand sich m-Kresol; Phenolester waren nicht da. Außerdem wurden Cuminaldehyd und Zimtaldehyd nachgewiesen, ferner Ester der sog. Myrrholsäure $C_{16}H_{21}O_3 \cdot COOH$

und ein tricyclisches Sesquiterpen mit 2 Brücken und einer Äthylenbindung. Lewinsohn hat auch Palmitinsäure, Eugenol, Pinen, Dipenten, Limonen und 2 Sesquiterpene aufgefunden.

Literatur nach 1800:

Brandes, Buchholz' Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker **1819**, 125.
Braconnot, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **15**, 288 [1829].
Bonastre, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **34**, 293 [1830].
Ruickholdt, Archiv d. Pharmazie **91**, 10 [1845].
Bley und Diesel, Archiv d. Pharmazie **93**, 304 [1845].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Flückiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 471 [1876].
Köhler, Archiv d. Pharmazie **228**, 291 [1890].
G. Schweinfurth, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **3**, 237 [1893].
Tucholka, Archiv d. Pharmazie **235**, 298 [1897].
Tschirch, Archiv d. Pharmazie **243**, 641 [1905].
Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 412 [1906].
v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 427 [1907].

Bisabolmyrrhenöl,

das aus dem Innern der Somaliländer kommt, soll mit Opoponaxöl identisch sein.

Literatur:

Tucholka, Archiv d. Pharmazie **235**, 289 [1897].

Opoponaxöl

stammt meist vom Harz der Commiphora Kataf Engl., dem unechten Opoponax.

Eigenschaften: Das grüngelbe, angenehm riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,870 bis 0,905 und dreht optisch 10—12½° nach links. Es ist meist in 1 T. 90proz. Alkohol löslich.

Zusammensetzung: Das Öl siedet unter Zersetzung zwischen 201 und 300°; die Verseifungszahl ist 14,5. Der Geruchsträger ist im Niedrigsiedenden. Nachgewiesen ist ein schwer flüchtiger Alkohol vom Siedep.$_2$ = 135—137° und ein bei 260—270° siedendes Sesquiterpen.

Im echten Opoponaxöl von Opoponax Chironium Koch wurde ein bei 133—134° schmelzender Körper $C_{20}H_{10}O_7$ und ein blaues Öl nachgewiesen.

Literatur:

Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **61**, 565 [1898] und frühere Arbeiten.
Baur, Archiv d. Pharmazie **233**, 235 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 34; **1904**, II, 69.
Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 256 [1899].

Weihrauchöl

wird aus dem Saft der Rinde verschiedener Boswelliaarten durch Wasserdampfdestillation gewonnen.

Eigenschaften: Das farblose oder gelbliche Öl riecht angenehm, schwach citronenartig, hat das spez. Gewicht 0,875—0,885 und dreht optisch 11—17° nach links.

Zusammensetzung: Die Hauptmange des Öles siedet bei 162°. An Bestandteilen sind l-Pinen, Dipenten und Phellandren nachgewiesen.

Literatur nach 1800:

Stenhouse, Liebigs Annalen d. Chemie u Pharmazie **35**, 306 [1840].
Kurbatow, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 1 [1874].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **252**, 100 [1889].
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 641.

Elemiöl

wird aus Manila Elemi destilliert, der hauptsächlich von Canarium luzonicum (Miq.) A. Gray stammt.

Eigenschaften: Das farblose bis hellgelbe Öl, das deutlich nach Phellandren riecht, hat das spez. Gewicht 0,87—0,91, nach neueren Bestimmungen bis 0,955, und dreht optisch 44° nach rechts.

Zusammensetzung: An Bestandteilen des in der Hauptsache bei 170—175° übergehenden Öles wurden d-Phellandren und Dipenten, auch d-Limonen, nachgewiesen, außerdem Polyterpene und als sauerstoffhaltiger Körper ein schweres, optisch inaktives Öl vom Siedep. 279 bis 280°, das neben geringen Mengen Sesquiterpenalkohol hauptsächlich aus Allyltrimethoxy-3, 4, 5-benzol bestand.

Afrikanisches Elemiöl, darunter das Ugandaöl von Canarium Schweinfurthii stammend, ist dem Manilaöl ähnlich, hat das spez. Gewicht 0,845—0,868 und dreht optisch 50—79° rechts.

Das Öl des Tacamahaca Elemi riecht eigenartig nach Borneol, das Yucatan- sowie das Kamerunelemiöl riecht nach Dill, Citronen und Terpentin.

Neuere Untersuchungen haben zum Ergebnis gehabt, daß es 3 verschiedene Arten Elemiöle gibt: eine Art besteht wesentlich aus d-Limonen, die andere aus Phellandren mit Pinen oder einem ihm verwandten Terpen, die dritte Art aus fast reinem Terpinolen das sich aber sehr rasch in Dipenten, wenig α-d-Phellandren und ein unbekanntes linksdrehendes Terpen umsetzt.

Pagsainguin-Elemiöl (nicht von Canarium Cumingii Engl.) von Canarium villosum F. Vill. enthält d-α-Pinen und Dipenten, mitunter auch p-Cymol. Im Destillationswasser findet sich Ameisensäure.

Das hellgrüne Öl des elemiähnlichen weißen Maaliharzes wird bei gewöhnlicher Temperatur fest und verflüssigt sich erst bei 65—80° wieder. Es riecht schwach balsamisch, etwas an Teerosen erinnernd, ist optisch rechtsdrehend und löst sich in 1 T. 90proz. Alkohol. Hauptbestandteil ist ein bei 105° schmelzender Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der mit Chromsäure ein Additionsprodukt liefert.

Literatur nach 1800:

Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 45 [1823].
Manjeau, Journ. de Pharm. et de Chim. **10**, 199 [1824].
Deville, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 353 [1849].
Stenhouse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 304 [1840].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **246**, 233 [1888]; **252**, 102 [1889].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 95.
Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 293 [1902].
Tschirch u. Saal, Archiv d. Pharmazie **242**, 362, 400 [1904].
Merrill, Gov. Lab. Publ. **29**, 51 [1905].
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4**, A., 93 [1905].
Clover, Philippine Journ. of Sc. **2**, A., 1 [1907]; Amer. Chem. Journ. **39**, 613 [1908].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1768, 1918, 2183, 2556 [1908].
Bull. Imperial Institut **6**, 252 [1908].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, II, 24; **1908**, II, 79; **1909**, II, 40.
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **5**, A., 257 [1910].

Conimaharzöl

aus dem Harz der Icica heptaphylla Aubl., ist ein gelbliches Öl, das in der Hauptsache zwischen 260 und 270° siedet. Außer einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthält es ein blaues Öl.

Literatur:

Stenhouse u. Groves, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 253 (1878].

Linaloeöl,

mexikanisches, wird aus dem etwas schwammigen, aschgrauen Holz der Bursera delpechiana Poiss., vielleicht auch der Bursera Aloexylon Engler herausdestilliert.

Eigenschaften: Das wasserhelle oder gelbliche Öl riecht angenehm nach Linalool und ist in 2 T. 70proz. Alkohol löslich. Sein spez. Gewicht beträgt 0,875—0,895, $[\alpha]_D = -5$ bis $-12°$. Bisweilen ist auch schon rechtsdrehendes Öl beobachtet worden.

Zusammensetzung: Neben 3% Sesquiterpen, einem eigentlichen und einem olefinischen, 0,2% Terpen, auch ca. 2% Octylen und Nonylen, und etwas Methylheptenon finden sich im Öl in der Regel nur Alkohole, darunter 90% l-, selten d-Linalool, 3,5% Geraniol und 6,5% Terpineol, Schmelzp. 35° und etwas Methylheptenol. Bisweilen kommt auch ein hoher Estergehalt neben wenig freiem Alkohol vor.

Das im Handel seltener vorkommende Cayenne-Linaloeöl stammt aus dem harten, schweren, gelb bis rötlich gefärbten Holz der Ocotea caudata Mer. und Protium al-

tissimum March. In Geruch und Löslichkeit, auch in der Zusammensetzung und den sonstigen Eigenschaften ähnelt es sehr dem mexikanischen Öl. Es ist optisch stärker linksdrehend. Sein Hauptbestandteil ist l-Linalool neben wenig Geraniol, d-Terpineol und Methylheptenol sowie Methylheptenon.

Ein Öl aus Linaloesamen hatte das spez. Gewicht 0,888, $[\alpha]_D = +11° 30'$ und löste sich in 1,5 und m. Teilen 70proz. Alkohol. Es enthielt ca. 10% Ester; die Hauptfraktion bestand aus d-Linalool und enthielt daneben noch l-Terpineol, Nerol, Geraniol.

Literatur:

Morin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 998 [1881]; **94**, 733 [1882].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **18**, 132 [1887].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 207 [1891].
Barbier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 674 [1892]; **116**, 883 [1893]; **121**, 168 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 24; **1894**, II, 35; **1900**, II, 42; **1904**, II, 55; **1908**, II, 44; 78; **1909**, I, 61, 64; **1911**, II, 60.
J. Moeller, Pharm. Post **29**, Heft 46—48 [1895].
Parry u. Bennett, Chemist and Druggist **68**, 544 [1906].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, **1907**, II, 16; **1908**, II, 18; **1909**, II, 45.
Simmons, Chemist and Druggist **68**, 584 [1906].
Holmes, Parf. and Essent. Oil Record **1**, 32 [1910].

Dacryodesöl,

aus dem Harz der Dacryodes hexandra Griseb. gewonnen, ist eine gelbliche, dünnflüssige, leicht aromatisch riechende Flüssigkeit.

Eigenschaften: Spez. Gewicht 0,8875. $[\alpha]_D = -13° 20'$.

Zusammensetzung: Das Öl siedet zu 88% zwischen 156 und 180°. 12% bleiben im Rückstand. An Bestandteilen sind l-Pinen und l-Sylvestren nachgewiesen.

Literatur:

More, Journ. Chem. Soc. **75**, 718 [1899].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1901**, II, 16.

Cedrelaholzöl.

Die botanische Herkunft des sog. Cedrelaholzes ist nicht bekannt.

Eigenschaften: Das spez. Gewicht der Öle verschiedener Herkunft schwankt zwischen 0,906 und 0,935. Das Holz vom La Plata liefert ein gelbliches Öl, das ca. 18° rechts dreht. Die hellblauen Öle des Holzes aus Punta Arenas und Porto Alegre sind optisch inaktiv oder schwach linksdrehend, das gelbe Nicaraguaöl dreht bis —46° 50′ links.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist Cadinen, die blaugefärbten Anteile sind wohl alkoholischer Natur.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 41; **1896**, I, 69; **1902**, I, 89.

Senegawurzelöl

aus der Wurzel der Polygala Senega L., besteht aus einem Gemisch von Methylsalicylat und Baldriansäureester.

Die Wurzelöle anderer Polygalaarten haben ähnliche Zusammensetzung.

Literatur:

Reuter, Archiv d. Pharmazie **227**, 213 [1889].
Van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 421 [1894].
Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 802 [1894]; Journ. de Pharm. et de Chim. [V] **30**, 96, 188, 433 [1894]; [VI] **3**, 577 [1896].

Cascarillöl.

aus der Rinde der Croton Eluteria Bennett.

Eigenschaften: Das gelbe bis grünliche Öl riecht und schmeckt schwach aromatisch. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,890 und 0,925. Es ist optisch schwach rechtsdrehend und löst sich leicht in 90proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Außer einem nicht sicher identifizierten Terpen und Cymol sind 2 Sesquiterpene und ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$ nachgewiesen; daneben noch 0,3% Eugenol und 2% freie Säure, Palmitin- und Stearinsäure und $C_{11}H_{20}O_2$.

Literatur:

Völckel, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 307 [1840].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 152 [1888].
Thoms Archiv d. Pharmazie **238**, 671 [1900].

Mastixöl

aus dem Harz der am Mittelmeer heimischen Pistacia Lentiscus L.

Eigenschaften: Das farblose, stark balsamisch riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,858 bis 0,868 und dreht optisch 22—28° nach rechts.

Zusammensetzung: Das Öl siedet zwischen 155 und 160° und scheint in der Hauptsache aus d-Pinen zu bestehen.

Literatur nach 1800:

Flückiger, Archiv d. Pharmazie **219**, 170 [1881].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 64.

Chios-Terpentinöl

aus dem Harz der Pistacia Terebinthus L.

Eigenschaften: Das angenehm und mild riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,868—0,869 und dreht optisch 12—19° 45′ nach rechts.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist Pinen.

Literatur:

Flückiger, Archiv d. Pharmazie **219**, 170 [1881].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 57.

Schinusöl

aus den Beeren des in Südamerika heimischen Schinus molle L.

Eigenschaften: Das dünnflüssige Öl löst sich in 3,3 T. 90proz. Alkohol. Es ist stark rechtsdrehend, bis +46° 4′, und hat das spez. Gewicht 0,850.

Zusammensetzung: In der Hauptsache besteht das Öl aus d-Phellandren mit wenig l-Phellandren. Außerdem ist wenig Pinen, Thymol und Carvacrol gefunden worden. Auch Krystalle vom Schmelzp. 160° wurden isoliert.

In Mexiko selbst destilliertes Öl der Blätter war farblos, hatte das spez. Gewicht 0,8492 bis 0,8583, $[\alpha]_D = +44° 50'$ bis $+56° 27'$, $n_D^{20} = 1,476$, Esterzahl 7,2. Das Öl der Früchte war hellgelb, hatte das spez. Gewicht 0,8600, drehte 42° 30′ rechts und hatte die Esterzahl 25, nach dem Acetylieren 56,5. Beide Öle sind selbst in 98proz. Alkohol nur sehr unvollkommen löslich und geben starke Phellandrenreaktion.

Französisches Öl der ganzen Zweige war schwerer, sonst ähnlich. Im spez. Gewicht zwischen dem mexikanischen und dem französischen Öl lag algerisches Öl. Doch zeigte es ein stärkeres optisches Drehungsvermögen. Französisches Öl löst sich in 10 T., algerisches in 5 T. 90proz. Alkohol.

Literatur:

Spica, Gazzetta chimica ital. **14**, 204 [1884].
Helbing, Jahresber. d. Pharmazie **1887**, 25.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, I, 49; **1908**, I, 124; **1909**, I, 83.
Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 589 [1897].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils Grasse **1909**, I, 36.
Laloue, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **7**, 1107 [1910].

Perückenbaumöl

aus den jungen Zweigen von Cotinus Coggygria Scop. (Anacardiacee).

Das farblose Öl riecht schwach nach Terpentin, hat das spez. Gewicht 0,875, $[\alpha]_D = +13°$, $n_D = 1,4693$, Säurezahl 6,1, Verseifungszahl 34,3 und löst sich in 3 T. 90proz. Alkohol.

Literatur:

Perrier u. Fouchet, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **5**, 1074 [1909].

Kognaköl

aus der Weinhefe.

Eigenschaften: Das meist durch Kupfersalze grüngefärbte, unangenehm riechende Öl löst sich in 1,5—3,5 T. 80 proz. Alkohol. Es ist optisch sehr schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,875—0,885.

Zusammensetzung: Der Geruchsträger ist noch nicht ermittelt. Ausgezeichnet ist das Öl durch eine hohe Esterzahl, 140—250, neben einer Säurezahl 50—100. Hauptbestandteile sind die Äthylester von viel Caprinsäure und wenig Caprylsäure. Außerdem ist freier Äthyl- und Amylalkohol nachgewiesen worden.

Literatur:

Pelouze u. Liebig, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 241 [1836].
Delffs, Poggendorffs Annalen **84**, 505 [1851]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 290 [1851].
Fischer, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 307 [1861].
Grimm, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 264 [1871].
Halenke u. Kurtz, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 270 [1871].
Morin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 1019 [1877].
Claudon u. Morin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1109 [1887].
Ordonneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 217 [1886].
Sell, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **6**, 335 [1890].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1899**, I, 13.

Moschuskörneröl

aus den Samen des Hibiscus abelmoschus L.

Eigenschaften: Das moschusähnlich riechende Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Verflüssigt, beginnt es bei 30—35° wieder zu erstarren. Das spez. Gewicht des Öles liegt bei ca. 0,900. Optisch ist das Öl inaktiv oder schwach rechtsdrehend.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist eine Fettsäure, wahrscheinlich Palmitinsäure.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, II, 35; **1888** I, 29; **1893**, II, 45.

Teeöl

aus frisch fermentierten Blättern der Thea chinensis L. Das optisch schwach linksdrehende Öl hat das spez. Gewicht 0,866 bei 26° und besteht in der Hauptsache aus einem bei ca. 153° siedenden Alkohol $C_6H_{12}O$. Außerdem ist Methylsalicylat und im Vorlauf Methylalkohol nachgewiesen.

Literatur:

Van Romburgh, s'Lands Plantentuin te Buitenzorg **1895**, 119; **1896**, 166.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, I, 42; **1898**, I, 53.

Sasanquaöl

aus den jungen Blättern von Thea Sasanqua, Theacee, Japan.

Das braun oder violett gefärbte Öl riecht süßlich und hat das spez. Gewicht 1,0611. Es ist optisch inaktiv und besteht zu 97% aus Eugenol. Daneben findet sich der Ester eines angenehm nach Rosen riechenden Alkohols und Spuren einer mit Bisulfit reagierenden Substanz.

Literatur:

Kimura, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **21**, 209 [1911].

Borneocampheröl

im Holz der Dryobalanops aromatica Gärtn. auf Borneo und Sumatra.

Eigenschaften: Das bisweilen durch Kupfersalze grüngefärbte Öl hat das spez. Gewicht 0,882—0,909 und ist optisch rechtsdrehend.

Zusammensetzung: Sicher nachgewiesen ist kein Bestandteil. Gewisse Untersuchungsergebnisse deuten auf die Gegenwart von Camphen, Dipenten und Cadinen hin.

Literatur:

Martius, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 63 [1838].
Pelouze, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **11**, 365 [1840]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **40**, 326 [1841].
Gerhardt, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 38 [1843].
Lallemand, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 193 [1860].
Flückiger, Pharm. Journ. (London) [III] **4**, 829 [1874].
Macewan, Pharm. Journ. (London) [III] **15**, 795, 1045 [1885].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **230**, 237 [1885].

Gurjunbalsamöl

aus dem Harz einer Anzahl ostindischer Dipterocarpusarten, D. turbinatus Gaertn. fil., D. incanus Roxb. und D. alatus Roxb.

Eigenschaften: Das gelbe, etwas dickliche Öl löst sich in 90proz. Alkohol nicht vollständig. Es hat das spez. Gewicht 0,915—0,930 und dreht optisch selten rechts, meist sehr stark nach links, —35 bis —130°.

Zusammensetzung: Das Öl siedet von 255—270° und besteht überwiegend aus 2 Sesquiterpenen, α- und β-Gurjunen.

Literatur:

Werner, Zeitschr. f. Chemie u. Pharmazie **5**, 588 [1862].
Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica **1890**, I, 193.
Flückiger, Pharmacognosie II. Aufl. S. 102.
Deussen u. Philipp, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 56 [1909]; **374**, 105 [1910].

Ladanumblätteröl.

Das aus den Blättern des kleinasiatischen Cistus ladaniferus L. destillierte Öl hat einen unangenehm betäubenden Geruch und siedet unter Abspaltung von Essigsäure bei 165—280°. Sein spez. Gewicht liegt bei 0,925.

Das goldgelbe Ladanumharzöl zeichnet sich durch angenehmen starken Ambrageruch aus und scheidet bei mehrmonatigem Stehen Krystalle ab.

Ein in Spanien aus Blättern des Cistus monspeliensis destilliertes Öl hat das spez. Gewicht 0,9786 und dreht 1° 40′ nach rechts; ein Öl aus den Blättern des Cistus salviifolius hatte das spez. Gewicht 0,9736 und drehte 17° 20′ nach rechts. Bei beiden Ölen wurde Paraffinabscheidung beobachtet. Säure- und Esterzahl sind niedrig, ca. 25 bzw. ca. 30.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 53; **1893**, I, 63; II, 24; **1903**, II, 80.

Weißzimtöl

aus der Rinde der westindischen Canella alba Murray.

Eigenschaften: Das Öl riecht nach Nelken- und Kajeputöl, ist schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,920—0,935.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind l-Pinen, Cineol, Eugenol und Caryophyllen nachgewiesen.

Literatur:

Henry, Berliner Jahrb. d. Pharmazie **24**, I, 166 [1821].
Meyer u. v. Reiche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 224 [1843].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 53.
Bruun, Proc. Wisc. Pharm. Assoc. **1893**, 36.
Williams, Pharm. Rundschau (New York) **12**, 183 [1894].

Damianablätteröl

aus Gemischen der Blätter einiger Turneraarten, wie T. aphrodisiaca Ward und T. diffusa Ward, aber auch anderer amerikanischer Pflanzen, wie Bigelovia veneta Gray u. a. Die Öle sind demgemäß sehr ungleich; bald gelb gefärbt, aromatisch riechend, campherartig bitter schmeckend, bald grünlich, zähflüssig, mit Kamillengeruch. Das spez.

Gewicht schwankt zwischen 0,943 und 0,970. Als optischer Drehungswinkel wurde einmal —23° 35′ beobachtet; dasselbe Öl schied auch Paraffin ab und hatte die Verseifungszahl 41,8.

Literatur:

Pantzer, Amer. Journ. of Pharmacy **59**, 69 [1887].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 44; **1897**, I, 13.

Hennaöl

aus den Blüten der Lawsonia inermis L.; riecht nach Teerosen.

Literatur:

Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **10**, 635 [1880].

Myrtenöl

aus den Blättern der Myrtus communis L.

Eigenschaften: Das gelbe bis grünliche, angenehm riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,890—0,926 und dreht optisch 10—30° nach rechts. n_D^{20} = 1,465—1,470. Das Öl löst sich in 1—10 T. 80 proz. Alkohol. Französische Öle haben ein geringeres spez. Gewicht, geringeres optisches Drehungs- und Brechungsvermögen, kleineren Ester- und kleineren Alkoholgehalt als die spanischen Öle und sind infolgedessen auch schwerer löslich.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind nachgewiesen: d-Pinen, Cineol, Dipenten, eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ und ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, das Myrtenol. Esterzahl 19—135, nach dem Acetylieren 38—187.

Literatur:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864]; **25**, 1 [1872].

Jahns, Archiv d. Pharmazie **227**, 174 [1889].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 28; **1902**, I, 80; **1909**, I, 69; **1911**, II, 63.

Bartolotti, Gazzetta chimica ital. **21**, 276 [1891].

Bräutigam u. Nowack, Pharm. Ztg. **35**, 224 [1890].

v. Soden u. Elze, Chem.-Ztg. **29**, 1031 [1905].

Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1363 [1907].

Chekenblätteröl

aus den Blättern des Myrtus Cheken Spr. in Chile.

Eigenschaften: Das dünnflüssige, gelbgrüne, angenehm nach Eukalyptus und Salbei riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,8795 und dreht optisch 23° nach rechts.

Zusammensetzung: Das Öl enthält 75% d-Pinen und 15% Cineol. 10% des Öles sieden bei über 220°.

Literatur:

Weiß, Archiv d. Pharmazie **226**, 666 [1888].

Guajavenöl

aus den Blättern von Psidium Guayava Raddi, Myrtacee.

Das citronengelbe Öl riecht schwach aromatisch, hat das spez. Gewicht 0,9157, $[\alpha]_D = -10° 5'$, n_D^{20} = 1,49638, Säurezahl 2,0, Esterzahl 6,4 und löst sich in 10 T. 90 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, I, 124.

Pimentöl

aus den unreifen, getrockneten Beeren der Pimenta officinalis Lindl. in Zentralamerika und auf seinen Inseln.

Eigenschaften: Das gelb bis bräunlich gefärbte Öl riecht angenehm gewürzig und schmeckt stechend scharf. Das spez. Gewicht beträgt 1,024—1,050, das optische Drehungsvermögen ist schwach negativ. Das Öl löst sich in 2 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Hauptbestandteil des Öles ist wie beim Nelkenöl Eugenol, und zwar zu 34,4% des Öles frei, zu 43,6% als Methyläther. Außerdem sind l-Phellandren, Cineol, Caryophyllen und Palmitinsäure nachgewiesen.

Literatur:

Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. **11**, 187 [1825]; **13**, 466 [1827].
Oeser, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 277 [1864].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 77; **1899**, I, 39; **1904**, I, 79.

Bayöl

aus den trockenen Blättern der Pimenta acris Wight, aber gelegentlich auch anderer Spezies.

Eigenschaften: Das gelbe, an der Luft braunrot werdende Öl riecht angenehm nach Nelken und hat scharfen, gewürzigen Geschmack. Es hat das spez. Gewicht 0,965—0,985 und dreht optisch links, bis —2°. Ein Destillat der Firma Schimmel & Co. zeigte den Drehungswinkel —3° 4′ und war schwerer als Wasser. Während das Bayöl im allgemeinen sich in 1 T. 90proz. Alkohol löst, war das Destillat von Schimmel & Co. schon in 0,4 T. 80proz. Alkohol opalisierend löslich. Die Löslichkeit nimmt beim Stehen ab.

Zusammensetzung: 59—65% des Öles sind Phenole; in der Hauptsache Eugenol, ferner Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol. Daneben sind noch nachgewiesen reichlich Myrcen, ferner l-Phellandren und Citral, im Destillationswasser aber Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol. Bayöl von den Fidschiinseln enthielt nur 23—24% Phenol.

Verfälschung: Einen Zusatz von mehr als 10% Terpentinöl erkennt man bei Nachweis des Pinens als Pinennitrosochlorid.

Ein von den Bermudainseln stammendes Baybeerenöl hatte das spez. Gewicht 1,0170 drehte 7° 3′ links und löste sich in 0,5 und mehr Teilen 80proz. Alkohol. Es enthielt neben l-Phellandren 75% Eugenol.

Ein von Mauritius stammendes Öl mit 70% Eugenol hatte das spez. Gewicht 0,9893, $[\alpha]_D = -1° 20'$, $n_D^{20} = 1{,}51902$.

Citronenbayöl von Pimenta acris var. citrifolia hat das spez. Gewicht 0,882 bis 0,894, ist ganz schwach optisch linksdrehend und enthält 44—65% Citral sowie 10% Phenol. Es löst sich schon in 60proz. Alkohol.

Literatur:

Markoe, Proc. Amer. Pharm. Assoc. **25**, 438 [1877]; Pharm. Journ. (London) [III] **8**, 1005 [1878].
Mittmann, Archiv d. Pharmazie **227**, 529 [1889].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **21**, 837 [1891].
Sawer, Odorographia London **1894**, II, 56.
Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (New York) **13**, 60 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 86; **1909**, II, 18; **1910**, II, 19.
Watts u. Tempany, West Indian Bull. **9**, 273 [1908].

Nelkenöl

aus den nicht vollentwickelten getrockneten Blüten der auf den Philippinen heimischen Eugenia caryophyllata Thunb.

Eigenschaften: Das fast farblose, beim Stehen an der Luft aber nachdunkelnde Öl zeichnet sich durch ein hohes Lichtbrechungsvermögen aus. Es riecht scharf gewürzig und schmeckt brennend. Sein spez. Gewicht ist 1,045—1,070; sein optisches Drehungsvermögen ist ganz schwach negativ. Es löst sich in 2 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl besteht zu 70—85% aus Eugenol; 2—3% des Öles ist Aceteugenol. Außerdem sind nachgewiesen: Acetsalicylsäureester des Eugenols, Methylalkohol, Methyl-n-amylcarbinol, Methyl-n-heptylcarbinol, Furfuralkohol, Benzylalkohol, Diacetyl, Furfurol, letzteres als Ursache des Nachdunkelns, Methylfurfurol, Dimethylfurfurol, Methylsalicylat, Methylamylketon, Methylheptylketon, Valeraldehyd, Vanillin, Caryophyllen, Caryophyllin $C_{10}H_{16}O$.

Verfälschungen: Die zahlreichen Verfälschungsmittel erniedrigen alle das spez. Gewicht des Öles ungebührlich. Der beste Gradmesser für die Güte des Öles ist aber eine Bestimmung des Eugenols nach der Methode von Thoms (Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **1**, 283 [1891]) als Benzoylverbindung. Oft genügt auch eine einfache Phenolbestimmung mit 3proz. Kalilauge.

Literatur nach 1800:

H. Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **23**, II, 23 [1814].
Pfaff, System der Materia medica **6**, 433 [1821].
Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **13**, 464, 513 [1827].
Dumas, Annales de Chim. et de Phys. [II] **53**, 165 [1833].
Ettling u. Liebig, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 68 [1834].
Böckmann, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 155 [1838].
Stenhouse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 103 [1855].
Calvi, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 242 [1856].
Brüning, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 202 [1857].
Williams, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 238 [1858].
Scheuch, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 14 [1863].
Hlasiwetz u. Grabowski, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 95 [1866].
Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chemie **9**, 95 [1866].
Church, Journ. Chem. Soc. **28**, 113 [1875].
Wassermann, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 369 [1875].
Jorissen u. Hairs, Ref., Chem. Centralbl. **1890**, II, 828.
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 287 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 28; **1896**, II, 57; **1897**, I, 50; **1899**, II, 32; **1903**, I, 51; **1904**, II, 62; **1906**, II, 53.
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 950 [1895].
Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [II] **56**, 143 [1897].
Simmons, Chem. News **90**, 146 [1904].
Meyer u. Hönigschmid, Monatshefte f. Chemie **26**, 379 [1905].
Herzog, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **15**, 121 [1905].
Masson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 630, 795 [1909].
Sage, Perf. and Essent. Oil Record **1**, 243 [1910].

Nelkenstielöl

ist dem Nelkenöl sehr ähnlich, nur im Geruch weniger fein. Gewöhnlich enthält es etwas mehr Eugenol als dieses, jedenfalls aber kein Aceteugenol. Außerdem sind Caryophyllen, Methylalkohol und Furfurol sowie Naphthalin nachgewiesen. Der Geruch weist auch auf die Gegenwart geringer Mengen Methylamylketon hin.

Nelkenblätteröl

hat das spez. Gewicht 1,0493, $[\alpha]_D = -1^\circ 40'$, $n_D = 1{,}53329$. Es besteht zu 87% aus Eugenol und löst sich in 1 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol.

Literatur:

Martius, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **26**, II, 278 [1827].
Thoms, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **1**, 283 [1891].
Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [II] **56**, 143 [1897].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, II, 66.
Bull. Imperial Institut **6**, 111 [1908].
Pharm. Journ. **85**, 350 [1910].
Laloue, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **7**, 1101 [1910].

Salamöl

aus den Blättern der Eugenia occlusa Kurz.

Das tiefbraune Öl, das bereits bei +12° Krystalle, wohl von Paraffin, ausschied, hat das spez. Gewicht 0,9567, $[\alpha]_D = -1^\circ 40'$, $n_D^{20} = 1{,}486$ und löst sich in $^1/_2$ und mehr Teilen 90 proz. Alkohol. Neben anderen Aldehyden enthält es nicht unbedeutende Mengen Citral.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 124.

Öl von Eugenia apiculata. D. C. Myrtacee.

Das braune Öl der jungen trockenen Blätter hat das spez. Gewicht 0,8920, $[\alpha]_D = +12^\circ 40'$, $n_D^{20} = 1{,}478$, Säurezahl 5,5, Esterzahl 25,8, nach dem Acetylieren 65,3 und löst sich in 0,5 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol. Beim Verdünnen der Lösung scheidet sich Paraffin ab.

Literatur:

Tunmann, Pharm. Centralhalle **50**, 887 [1909].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 135.

Cajeputöl

aus den frischen Blättern und Zweigspitzen verschiedener Arten Melaleuca, besonders M. Leucadendron L. und M. minor Smith in Hinterindien und auf seinen Inseln.

Eigenschaften: Das meist durch Kupfersalze, aber auch durch Chlorophyllan grün bis blaugrün gefärbte Öl hat einen angenehm aromatischen Camphergeruch und schmeckt erst brennend, dann kühlend. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,920 und 0,930. Optisch dreht es schwach negativ bis —2°. Es löst sich in 1 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Hauptbestandteil des Öles ist Cineol, daneben finden sich reichliche Mengen festes Terpineol, frei und als Essigsäureester, ferner l-Pinen, Valeraldehyd und Benzaldehyd.

Die südaustralischen Cajeputöle sind leichter als die Makassaröle und sind rechtsdrehend, teils bis +32°.

Literatur nach 1800:

Blanchet, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **7**, 161 [1833].
Reinwardt's Reis naar het oostelijk gedeelte von den indischen Archipel in het Jaar 1821. Amsterdam 1857. S. 473.
Schmidl, Journ. Chem. Soc. **14**, 63 [1862].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872].
Wright u. Lambert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 598 [1874].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 315 [1884].
Wallach u. Gildemeister, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **246**, 276 [1888].
Voiry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1538 [1888].
Tichomirow, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **27**, 548 [1888].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 7; **1898**, I, 10; **1899**, I, 8; **1904**, I, 100; **1909**, II, 34.
K. Martin, Reisen in den Molukken. Leiden 1894. S. 259.

Niauliöl

das Destillat der Melaleuca viridiflora Brogn. et Gris.

Eigenschaften: Das Öl des Handels gleicht dem Cajeputöl außerordentlich. Optisch ist es inaktiv oder nur schwach aktiv, sein spez. Gewicht liegt bei 12° zwischen 0,908 und 0,922.

Zusammensetzung: Neben 66% Cineol enthält es ca. 30% krystallisiertes Terpineol, frei und als Valeriansäureester, in geringem Maße als Essigsäure- und Buttersäureester; außerdem sind l-Limonen und d-Pinen nachgewiesen. Die Gegenwart von Valeraldehyd und Benzaldehyd ist wahrscheinlich gemacht.

Ein ganz zweifellos echtes Öl war hellcitronengelb, hatte das spez. Gewicht 0,9284 und enthielt ca. 40% Cineol. Es löste sich in 1 und mehr Teilen 80proz. Alkohol.

Literatur:

Bertrand, Bulletin de la Soc. chim. [III] **9**, 432 [1893]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1070 [1893].
Voiry, Thèse de l'Ecole de Pharm. Paris 1888.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, I, 75.

Andere Melaleucaöle

sind noch in ziemlicher Anzahl gewonnen und untersucht worden, so das Öl von Melaleuca accuminata F. v. Müll, M. decussata R. Br., M. ericifolia Sm., M. genistifolia Sm., M. leucadendron var. lancifolia, M. linariifolia Sm., M. squarrosa Sm., M. uncinata R. Br., M. Wilconsii F. v. Müll., M. nodosa Sm. Das spez. Gewicht liegt meist um 0,9, optisch sind die Öle meist nur schwach aktiv, der wichtigste Bestandteil scheint überall Cineol zu sein.

Das Öl von M. bracteata ist schwerer als Wasser und enthält große Mengen Methyleugenol und Zimtaldehyd, ferner sowohl freie als auch gebundene Zimtsäure.

Literatur:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872].
Maiden, The useful native plants of Australia. London u. Sydney 1889. S. 275ff.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 44; **1908**, II, 21; **1911**, I, 82, Anm.
Baker u. Smith, Proc. of the Linnéan Soc. of N. S. W. **40**, 60 [1906].
Baker u. Smith, The Chemist and Drugg. and Pharm. of Australia **26**, 6 [1911].

Eucalyptusöle,

die vor allem in Australien, aber auch in Südfrankreich, Algier und Californien aus den Blättern der verschiedensten Eucalypten gewonnen werden, haben je nach der Varietät, der sie entstammen, oft sehr verschiedene Eigenschaften. Die meisten enthalten mehr oder minder große Mengen Cineol, andere fallen durch Citronellalgehalt auf, wieder andere durch Citralgehalt oder durch Pfefferminzgeruch, der von Menthon herrührt.

Zu den bekanntesten Eucalyptusölen ist zu rechnen:

Das Öl von Eucalyptus Globulus Labillardière,

einer in Australien heimischen, aber in allen Weltteilen angepflanzten Varietät. Doch stammen nicht alle Öle, welche im Handel diesen Namen führen, von derselben Pflanze.

Eigenschaften: Das hellgelbe, bewegliche Öl hat angenehm erfrischenden Cineolgeruch und kühlenden Geschmack. Das Öl ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +1$ bis $+15°$, und hat das spez. Gewicht 0,910—0,930. Es löst sich in 3 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Wie schon sein Geruch erkennen läßt, besteht das Öl hauptsächlich aus Cineol, auch Eucalyptol genannt. Daneben sind noch d-Pinen, Valeraldehyd, Butyr- und Capronaldehyd, Äthyl- und Amylalkohol, Isoamylalkohol, ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ und ein Sesquiterpenalkohol vom Schmelzp. 88,5° nachgewiesen. Die vorhandenen Fettsäuren konnten noch nicht getrennt werden. Der Nachweis von Camphen, Fenchen und Amylacetat gelang nicht sicher.

Beurteilung: Der Wert des Öles ist von seinem Cineolgehalt abhängig. Man bestimmt das Cineol quantitativ entweder durch Abscheidung als Bromwasserstoff oder Phosphorsäurecineol oder durch Ausgefrieren aus den Destillationsfraktionen.

Physiologische Wirkungen: Nach Einnahme von Eucalyptusöl mit ca. 50% Cineol sind an Menschen mehrfach schwere Vergiftungserscheinungen beobachtet worden, die auch zum Tod geführt haben.

Literatur:

Cloez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **70**, 687 [1870]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 372 [1870].
Faust u. Homeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 63 [1874].
Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2941 [1884]; Archiv d. Pharmazie **223**, 52 [1885].
Wallach u. Braß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 291 [1884].
Wallach u. Gildemeister, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **246**, 283 [1888].
Voiry, Bulletin de la Soc. chim. [II] **50**, 106 [1888].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 18; **1904**, I, 45; **1905**, II, 29.
Bouchardat u. Oliviero, Bulletin de la Soc. chim. [III] **9**, 429 [1893].
Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 1417 [1895].
Kebler, Amer. Journ. of Pharmacy **70**, 492 [1898].
Allen, Chemist and Druggist **54**, 641 [1899].
Baker u. Smith, Chemist and Druggist **54**, 864 [1899].

Öl von Eucalyptus amygdalina var. latifolia,

früher fälschlich für E. amygdalina Labillardière gehalten.

Eigenschaften: Das Öl ist hellgelb oder farblos und riecht nach Terpen. Es ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -25$ bis $-70°$ und hat das spez. Gewicht 0,850—0,886. Selbst in 6 T. 90proz. Alkohol ist das Öl nur unvollkommen löslich.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist l-Phellandren. Der Cineolgehalt tritt daneben stark zurück.

Literatur:

Wallach u. Gildemeister, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **246**, 278 [1888].
Baker u. Smith, Chemist and Druggist **54**, 864 [1899].

Außer diesen Eucalyptusölen sind aber noch eine große Anzahl anderer zur Untersuchung gekommen:

Eucalyptusöle mit vorherrschendem Cineol

stammen von:

Eucalyptus odorata Behr,
E. oleosa F. v. Müller,
E. dumosa,

E. rostrata Schlechtd.,
E. populifera,
E. corymbosa Sm.,
E. resinifera Sm. (neben viel Cineol auch Phellandren),
E. Baileyana F. v. Müller (30% Cineol),
E. microcorys F. v. Müller (30% Cineol, daneben Terpene),
E. Risdonia (neben Cineol auch Phellandren),
E. amygdalina Labill. (45% Cineol; im Destillationswasser: Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol),
E. crebra F. v. Müller,
E. hemiphloia F. v. Müller (neben Cineol viel Cuminaldehyd),
E. macrorrhyncha F. v. Müller (neben Cineol auch Eudesmol und Spuren Phellandren),
E. capitellata Smith (neben Cineol Spuren Phellandren),
E. eugenioides Sieb.,
E. obliqua Herit. (neben Cineol auch Phellandren),
E. punctata D. C. (46,4—64,5% Cineol, kein Phellandren),
E. Loxophleba Benth. (15—20% Cineol, daneben Phellandren und ca. 20% Aldehyde und Ketone),
E. Leucoxylon F. v. Müller,
E. Camphora (neben Cineol auch Pinen und 18% Eudesmol),
E. Smithii (über 70% Cineol neben wenig d-Pinen),
E. melliodora (52% Cineol),
E. intertexta (37% Cineol neben viel Pinen),
E. Morisii (50—60% Cineol neben Pinen),
E. polybractea R. T. B.,
E. polybractea Sp. var. (ca. 55% Cineol),
E. salmonophloia F. v. Müller (ca. 50% Cineol neben Pinen und wenig Aromadendral),
E. redunca (ca. 40% Cineol neben viel d-Pinen, Spuren Ester und 3% Sesquiterpen),
E. occidentalis Endl. (ca. 40% Cineol neben viel d-Pinen, über 3% Sesquiterpen und etwas Aromadendral),
E. resinifera Smith (viel Cineol neben wenig Cuminaldehyd),
E. maculosa R. T. B. (mit 45% Cineol neben wenig d-Pinen),
E. pulverulenta Sims. (mit viel Cineol, wenig Phellandren).

Eucalyptusöle, in denen Terpene vorherrschen,
stammen von:
E. Dawsoni (mit einem Sesquiterpen als Hauptbestandteil und viel Phellandren),
E. angoptoroides sp. nov. (mit viel Phellandren neben etwas Pinen und Cineol),
E. oreades R. T. B. (mit viel Phellandren und wenig Eudesmol, ohne Cineol),
E. bicolor A. Cunn. (mit viel Phellandren und wenig Cineol),
E. gomphocephala D. C. (von den Terpenen ist Phellandren nachgewiesen, Verseifungszahl 25,74),
E. delegatensis (hauptsächlich l-Phellandren),
E. ovolifolia (mit viel Phellandren, wenig Cineol),
E. Fletcheri Baker (mit viel Phellandren, wenig Cineol),
E. vitrea (mit viel Phellandren, 20—26% Cineol und etwas Citral),
E. calophylla R. Br. (mit d-Pinen als Hauptbestandteil, daneben Cymol, Sesquiterpene, Spuren Cineol, wenig Acetat; Verseifungszahl 10,51),
E. diversicolor F. v. Müller (mit d-Pinen als Hauptbestandteil, neben weniger als 5% Cineol und ca. 20% Acetaten),
E. Wilkinsonia (mit l-Pinen als Hauptbestandteil neben etwas Cineol oder etwas Phellandren und wenig Ester),
E. Woolsonia (mit wenig Cineol und Aromadendral),
E. intermedia sp. nov. (Hauptbestandteil Pinen),
E. umbra sp. nov. (mit viel d-Pinen, wenig Cineol und Acetat; Verseifungszahl 35,8),
E. dextropinea Baker (mit fast ausschließlich d-Pinen und wenig Cineol),
E. laevopinea Baker (mit fast ausschließlich l-Pinen und sehr wenig Cineol),
E. viridis (mit l-Pinen, weniger als 10% Cineol und wahrscheinlich Cuminaldehyd),
E. Steigeriana F. v. Müller (mit 60% Limonen, 16% Citral, 12,72% Geraniol, 8,32% Geranylacetat, ohne Pinen u. Phellandren).

Eucalyptusöle, in denen Aldehyde vorherrschen,

liefern:

E. Backhousia citriodora F. v. Müller (95—98% Citral neben wenig amylesterartig riechender Substanz und Spuren Sesquiterpen),

E. patentinervis (mit etwas Citral, Linalool oder Geraniol),

E. maculata Hook. var. citriodora (80—90% Citronellal, neben Geraniol und Citronellol),

E. dealbata A. Cunn. (mit Citronellal und wahrscheinlich Geraniol),

E. maculata,

E. Planchoniana F. v. Müller,

E. citriodora (mit ca. 90% Citronellal).

E. Rudderi J. H. Maiden 5% Cineol, kein Pinen und kein Phellandren. Geruch und Linksdrehung rühren von Aromadendral her.

Sonstige Eucalyptusöle.

E. cneorifolia (mit Geruch nach Dill und Kümmel),

E. salubris (mit d-Pinen, Cymol, ca. 10% Cineol, 1,6% Aromadendral, vielleicht Geranylacetat; Verseifungszahl 18,88),

E. aggregata (mit d-Pinen, ca. 57% Eudesmiasäureamylester und einem nicht bestimmten Aldehyd),

E. marginata (mit Cymol und Aromadendral, wenn von den Blättern junger Bäume stammend, mit Pinen, Cineol und wahrscheinlich Geranylacetat),

E. haemastoma Sm. (mit Cineol, Terpenen, über 50% Sesquiterpenen und wahrscheinlich Cuminaldehyd und Menthon),

E. piperita Sm. (mit Phellandren, Cineol, Eudesmol),

E. Macarthuri (mit 80,5% Geraniol, 60—71,68% als Acetat und geruchlosem Eudesmol (?),

E. tereticornis Sm. (ohne Cineol),

E. tesselaris F. v. Müller (mit eigentümlichem Benzoegeruch, ohne Cineol),

E. Stuartiana F. v. Müller (mit Cymolgeruch),

E. goniocalyx F. v. Müller (mit stechendem Geruch und widerlichem Geschmack),

E. longifolia Lk. (mit Camphergeruch),

E. lactea sp. nov. (mit sehr wenig Cineol, ohne Phellandren).

Literatur zu den Eucalyptusölen:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, I, 19; II, 17; **1889**, I, 19; **1890**, II, 16; **1891**, I, 19; II, 40; **1892**, I, 28, 44; **1893**, I, 27; II, 17; **1894**, I, 29; **1898**, II, 26; **1901**, I, 28; **1902**, I, 28; **1903**, II, 27; **1904**, I, 99; II, 27; **1905**, I, 29, 83; II, 29; **1906**, I, 23; II, 11; **1907**, II, 35; **1909**, I, 45.

Maiden, The useful native Plants of Australia, London and Sidney **1889**.

Wilkinson, Proc. of the Roy. Soc., Victoria **1893**, 195.

Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **31**, 259 [1897]; **32**, 104, 195 [1898]; **35** [1901].

Baker, Proc. Linn. Soc. of N. S. Wales **1898**, Part. IV, 596; **1899**, II, 292; **1900**, IV, II, 303.

Baker u. Smith, Chemist and Druggist **54**, 864 [1899]; **57**, 294 [1900].

Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **33**, 86 [1899]; **34**, 72, 142 [1900]; **39** [1905].

Deane u. Maiden, Proc. Linn. Soc. of N. S. Wales **1900**, I, 104; **1901**, I, II, IV.

Parry, Chemist and Druggist **58**, 588 [1901].

Baker u. Smith, A research of the eucalypts, especially in regard to their essential oils. Sidney 1902/03.

Maiden, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **36**, 315 [1902].

Wallach, Nachr. d. Kgl. Gesellschaft d. Wissensch., Göttingen **1905**, I, 3.

Baker u. Smith, Pharm. Journ. **75**, 356, 382 [1905]; **76**, 571 [1906].

Bennett, Chemist and Druggist **66**, 33 [1905].

Umney u. Bennett, Pharm. Journ. **74**, 103 [1905].

Jackson, Amer. Soap Journ. **16**, 74 [1905].

Holmes, Pharm. Journ. **74**, 211 [1905].

Maiden, Chemist and Druggist **66**, 220 [1905].

Baker, Proc. of the Linnéan Soc. of N. S. W. **31**, 714 [1906].

Maiden, A critical Revision of the Genus Eucalyptus, Sydney **1907**, **1908**.

Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 851 [1907].

Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indie **1907**, 66.

Harrison, Pharm. Journ. **82**, 4 [1909].

Foggie, Brit. med. Journ. **1911**, 359.

Mayöl

von Calyptranthes paniculata Reuz et Pav. aus Portorico, hat das spez. Gewicht 0,9509, dreht 1° 52′ nach links, ist in 80proz. Alkohol leichtlöslich und enthält 62,5% Citral.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 98.

Kerbelöl

aus den frischen Früchten von Anthriscus Cerefolium Hoffm., ist ein hellgelbes Öl, das nach Anis und Esdragon riecht und hauptsächlich aus Methylchavicol besteht.

Literatur:

Gutzeit, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 382 [1875].
Charabot u. Pillet, Bulletin de la Soc. chim. [III] **21**, 368 [1899].

Öl der Blätter von Ribes nigrum L. Saxifragacee

ist dadurch merkwürdig, daß aus ihm durch Spaltung Chinasäure und eine sehr aktive Oxydase entsteht.

Literatur:

Huchard, Pharm. Journ. **82**, 528 [1909].

Corianderöl

aus den Früchten von Coriandrum sativum L.

Eigenschaften: Das farblose oder schwach gelbliche Öl hat Coriandergeruch und schmeckt mild aromatisch. Sein spez. Gewicht ist 0,870—0,885, $[\alpha]_D = +8$ bis $+13°$, $n_D^{20} = 1{,}46387$. Esterzahl 20. Es löst sich in 3 T. 70proz. Alkohol bei 20°.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil, 60—70% des Öles, ist d-Linalool. In den ca. 20% Kohlenwasserstofffraktionen wurden aufgefunden: d-α-Pinen, i-α-Pinen, β-Pinen, Phellandren (?), Cymol, Dipenten, α-Terpinen, γ-Terpinen, Terpinolen (?). In den höher als Linalool siedenden Anteilen konnten n-Decylaldehyd, Geraniol und Borneol samt ihren Acetaten nachgewiesen werden. Der charakteristische Geruchsträger ist unbekannt.

Verfälschung: Betrügerische Zusätze von Pomeranzen- und Terpentinöl machen sich durch Veränderung der physikalischen Konstanten kenntlich.

Literatur nach 1800:

Trommsdorff, Archiv d. Pharmazie **52**, 114 [1835].
Kawalier, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 351 [1852]; Journ. f. prakt. Chemie **58**, 226 [1853].
Grosser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2485 [1881].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 206 [1891].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 11; **1895**, II, 12; **1909**, II, 32.
Uhlitzsch, Landw. Versuchsstationen **42**, 60 [1893].
Barbier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 1460 [1893].

Römisch Kümmelöl oder Cuminöl

aus den Früchten von Cuminum cyminum L., am südlichen Mittelmeer und Ostindien.

Eigenschaften: Das anfangs farblose, später gelb werdende Öl, zeigt unangenehmen Wanzengeruch und schmeckt bitterlich gewürzig. Das Levanteöl hat das spez. Gewicht 0,91 bis 0,93, das ostindische Öl 0,893—0,899. $[\alpha]_D$ des letzteren $= +4$ bis $+8°$, $n_D^{20} = 1{,}50784$. Das Levanteöl löst sich in 3 T., das ostindische in 10 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl siedet von 165—280°. Geruchsträger ist Cuminol oder Cuminaldehyd. Daneben kommt wahrscheinlich ein hydrierter Cuminaldehyd und Cuminalkohol vor. An Kohlenwasserstoffen wurden nachgewiesen als Hauptbestandteil p-Cymol, daneben geringe Mengen d-α-Pinen, i-α-Pinen, β-Pinen, β-Phellandren und Dipenten.

Literatur nach 1800:

Gerhardt u. Cahours, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 70 [1841].
Bertagnini, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 275 [1853].
Kraut, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 66 [1854].

Kopp, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 317 [1855].
Warren, Zeitschr. f. Chemie **1**, 667 [1865].
Beilstein u. Kupfer, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 282 [1873].
Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **35**, 97, 113, 129, 145, 161 [1896].

Selleriesamenöl

aus den Früchten von Apium graveolens L.

Eigenschaften: Das dünnflüssige, farblose Öl riecht und schmeckt stark nach Sellerie. Es hat das spez. Gewicht 0,870—0,895 und dreht 67—79° nach rechts. $n_D^{20} = 1,48566$. Frisch destilliertes Öl ist leichter, 0,86, und dreht noch stärker nach rechts.

Zusammensetzung: Seinen charakteristischen Geruch und Geschmack verdankt das Öl geringen Mengen Sedanolid und Sedanonsäureanhydrid. Zu 90% besteht das Öl aus Terpenen, darunter 60% d-Limonen und 10% d-Selinen. Daneben sind noch nachgewiesen 2,5—3% Alkohole, 2,5—3% Sedanolid und ½% Sedanonsäureanhydrid, ein Phenol $C_{16}H_{20}O_3$, das Lacton der o-Oxy-amyl-Δ^5-tetrahydrobenzoesäure, Palmitinsäure, ferner wahrscheinlich gemacht die Gegenwart von Guajakol und einem Sesquiterpen.

Ein aus Kraut und Samen des wilden Sellerie destilliertes, ein Jahr altes Öl war blaßgelb und roch kräftig nach Sellerie. Es hatte das spez. Gewicht 0,8713, $[\alpha]_D = +58° 30'$, $n_D^{20} = 1,47715$. Bei der Rektifikation blieben 7,7% verharzter Rückstand, das Öl aber war leichter geworden, optisch stärker aktiv und löste sich mit nur geringer Trübung in 6 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 35; **1909**, II, 105; **1910**, I, 95.
Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 492, 501, 1419, 1424, 1427 [1897].
Swenholts, Midland Drugg. and Pharm. Rev. **44**, 220 [1910].

Sellerieblätteröl

ist dünnflüssig, grüngelb gefärbt und löst sich in 10 T. 90 proz. Alkohol. Sein spez. Gewicht ist 0,85, $[\alpha]_D = +48$ bis $+52°$.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 59.

Petersilienöl

aus den Früchten von Petroselinum sativum Hoffm.

Eigenschaften: Das farblose, gelbliche oder gelbgrüne Öl ist dickflüssig, oft auch halbfest. Sein Geruch entspricht nicht ganz dem Geruch des Krautes. Es hat das spez. Gewicht 1,05—1,10 und dreht schwach links.

Zusammensetzung: In der Hauptsache besteht das Öl aus Apiol $C_{12}H_{14}O$, Myristicin, 1-Allyl-2, 3, 4, 5-tetramethoxybenzol und einer Verbindung $C_{11}H_{12}O_2$. Daneben sind noch l-Pinen, 0,08% Palmitinsäure und 0,05% Phenole nachgewiesen.

Petersilienwurzelöl

hat das spez. Gewicht 1,049 und scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle, wahrscheinlich von Apiol, ab.

Petersilienblätteröl,

durch Destillation des ganzen Krautes gewonnen.

Eigenschaften: Das dünnflüssige, grüngelbe Öl hat ganz den charakteristischen Petersiliengeruch. Sein spez. Gewicht ist 0,900—0,925, $[\alpha]_D = +0° 16'$ bis $+3° 10'$.

Zusammensetzung: Die Hauptmenge des Öles siedet unter 12 mm Druck bei 78—96°. Apiol ist nur sehr wenig zugegen.

Literatur nach 1800:
Bley, Trommsdorffs Neues Journ. **14**, II, 134 [1827].
Bolle, Archiv d. Pharmazie **29**, 168 [1829].
Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 301 [1833].
Löwig u. Weidmann, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 283 [1839].
v. Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 258, 1477 [1876].
Grünling, Diss. Straßburg 1879.
Ginsberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1192, 2514 [1888]; **23**, 323 [1890].
Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 913, 1621 [1888]; **22**, 2481 [1889]; **23**, 2283 [1890].
Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3451 [1903]; **41**, 2753 [1908].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 55; **1895**, II, 59.

Wasserschierlingöl

aus den Früchten und der Wurzel der giftigen Cicuta virosa L.

Das Früchteöl ist fast farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser und schmeckt und riecht infolge seines Gehaltes an Cuminaldehyd neben Cymol wie Römisch Kümmelöl.

Das Wurzelöl riecht nach Wasserfenchel und Sellerie und besteht in der Hauptsache aus Terpenen, vielleicht Pinen und Phellandren.

Literatur:
Simon, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 258 [1839]; vgl. Pharm. Rundschau (New York) **13**, 103 [1895].
Trapp, Journ. f. prakt. Chemie **74**, 428 [1858]; vgl. Archiv d. Pharmazie **231**, 212 [1893].
Van Ankum, Journ. f. prakt. Chemie **105**, 151 [1868].

Öl der Früchte von Cicuta maculata L.

hat das spez. Gewicht 0,840—0,855 und siedet in der Hauptsache zwischen 176 und 183°, besteht also zum größten Teil aus Terpenen. Es riecht nach Chenopodium anthelminticum.

Literatur:
Glenk, Amer. Journ. of Pharmacy **63**, 330 [1891].
Stroup, Amer. Journ. of Pharmacy **68**, 236 [1896].

Kümmelöl

aus den Früchten von Carum Carvi L. aus Holland, Norwegen und Ostpreußen.

Eigenschaften: Das farblose, gelb werdende Öl riecht nach Kümmel und schmeckt mild gewürzig. Es löst sich in 1 T. 90proz. Alkohol. Sein spez. Gewicht ist 0,907—0,915, $[\alpha]_D = +70$ bis $+80°$.

Zusammensetzung: Der Geruchsträger ist Carvon. Neben ihm ist aber auch als quantitativ bedeutend nur noch das Limonen zu nennen. In geringer Menge sind noch Bihydrocarvon und Bihydrocarveol nachgewiesen sowie wenig einer narkotisch riechenden Base.

Bemerkenswert ist, daß das Öl der ganzen Pflanze ohne Blüten und Samen weder Limonen noch Carvon enthält.

Wertbestimmung: Der Wert des Öles ist durch seinen Gehalt an Carvon gegeben. Man bestimmt diesen Gehalt unter der Annahme, daß nur Limonen und Carvon zugegen sind, nach der Formel $x = \frac{(a—b) \cdot 100}{c}$, worin a das spez. Gewicht des Öles, b das des Limonens, c die Differenz der spez. Gewichte des Carvons und Limonens bedeutet, 0,964—0,850, oder man führt das Carvon in sein Oxim über, erhält aber meist zu kleine Werte dabei.

Literatur nach 1800:
Planche, Trommsdorffs Neues Journ. **7**, I, 358 [1823].
Völckel, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 308 [1840].
Schweizer, Journ. f. prakt. Chemie **24**, 257 [1841].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872].
Beyer, Archiv d. Pharmazie **221**, 283 [1883].
Flückiger, Archiv d. Pharmazie **222**, 362 [1884].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 291 [1885]; **277**, 107 [1893].
Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 76 [1896].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 49; **1897**, I, Anhang, S. 26; II, 31.

Ajowanöl

aus den Früchten der Carum Ajowan Benth. et Hook.

Eigenschaften: Das fast farblose oder bräunliche Öl riecht nach Thymian und schmeckt scharf brennend. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,900 und 0,930. Die Polarisationsebene des Lichtes dreht es nur schwach rechts.

Zusammensetzung: 45—55% des Öles sind Thymol; außerdem ist noch p-Cymol, α-Pinen, Dipenten und γ-Terpinen in ihm nachgewiesen, sowie ganz geringe Mengen einer narkotisch riechenden Substanz.

Das Öl aus frischem Kraut, ganz schwach rechtsdrehend, mit niedrigem spez. Gewicht 0,8601, enthält neben nur 1% Thymol vor allem Phellandren.

Literatur nach 1800:

Haines, Journ. Chem. Soc. **8**, 289 [1856].
Stenhouse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 269 [1855]; **98**, 309 [1856].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 82; **1909**, II, 14.

Anisöl

aus den Früchten der Pimpinella Anisum L.

Eigenschaften: Das Destillat ist in der Kälte eine schneeweiße krystalline Masse, welche zwischen 15 und 19—20° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit zusammenschmilzt. Das flüssige Öl riecht eigenartig und schmeckt rein und intensiv süß. Sein spez. Gewicht liegt bei 15° zwischen 0,980 und 0,990. Die optische Drehung ist gering und negativ. Das Öl löst sich in $1^1/_2$—5 T. 90proz. Alkohol. Beim Verdunsten aus dem Wasserbade bleiben 9—10% nichtflüchtiger Rückstand.

Anisöl aus dem Jordantal hat im Gegensatz zum russischen Öl mehr den Charakter von Fenchelöl.

Zusammensetzung: Zu 80—90% besteht das Öl aus Anethol; außerdem sind Methylchavicol, Anisketon, Acetaldehyd und wenig Terpen nachgewiesen.

Haltbarkeit: Am Lichte oder in Gegenwart von Luft bilden sich Oxydations- und Polymerisationsprodukte, welche den Erstarrungspunkt des Öles sehr stark herabdrücken und das spez. Gewicht erhöhen.

Verfälschung: Der Wert des Öles wird von seinem Gehalt an Anethol bestimmt. Von ihm ist der Erstarrungspunkt abhängig, der bei normalen Ölen zwischen 15 und 19° liegt. Zusätze von Terpentinöl, Cedernholzöl, Copaiva- und Gurjunbalsamöl, auch Spiritus, Walrat und festes Öl machen sich besonders sicher durch Erniedrigung des Schmelzpunktes, aber auch durch Veränderung der anderen physikalischen Konstanten bemerkbar.

Literatur nach 1800:

De Saussure, Annales de Chim. et de Phys. [II] **13**, 280 [1820].
Dumas, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 245 [1833].
Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 287 [1833].
Cahours, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 56 [1842]; **56**, 177 [1845].
Laurent, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 313 [1842].
Gerhardt, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 318 [1842]; **48**, 234 [1843].
De Varda, Gazzetta chimica ital. **21**, I, 83 [1891].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 6; **1896**, I, 7; **1902**, I, 80; II, 11.
Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **122**, 198, 624 [1896]; Bulletin de la Soc. chim. [III] **15**, 612 [1896].

Pseudocymopterusöl

von Pseudocymopterus anisatus Gray (C. und R.), westliche Vereinigte Staaten, hat das spez. Gewicht 0,978 bei 20° und riecht anisartig. Es enthält wahrscheinlich Anethol und Methylchavicol.

Literatur:

Brandel, Pharm. Rev. **20**, 213 [1902].

Pimpinellwurzelöl

aus Pimpinella saxifraga ist goldgelb, riecht und schmeckt unangenehm, hat das spez. Gewicht 0,959 und siedet erst über 240° unter Zersetzung.

Das Wurzelöl der Pimpinella nigra ist hellblau und riecht weniger penetrant.

Literatur:

Bley, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **12**, II, 43, 63 [1826].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 37.

Fenchelöl

aus den Früchten des Foeniculum vulgare Gaertn. in Sachsen, Galizien, Mähren, Rumänien.

Eigenschaften: Das farblose oder schwach gelbe Öl hat einen eigentümlichen Geruch und erst bitteren, dann süßen, campherartigen Geschmack. Es ist optisch rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +12$ bis $+24°$, und hat das spez. Gewicht 0,965—0,975. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen 3 und 6°. Das Öl löst sich in 5—8 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Zu 50—60% besteht das Öl aus Anethol. Seinen besonderen Charakter aber erhält das Öl durch seinen Gehalt an Fenchon. Außerdem sind noch d-Pinen, Camphen, α-Phellandren, Dipenten, Cymol (?), Methylchavicol und Anisketon in verhältnismäßig geringer Menge nachgewiesen.

Verfälschung: Zusätze von Terpentinöl oder Entfernung des wertvollen Anethols machen sich leicht im Erstarrungspunkt und im spez. Gewicht bemerkbar.

Andere Fenchelöle.

Südfranzösisches Öl aus Foeniculum dulce D. C. mit viel Anethol, wenig Fenchon. Der Erstarrungspunkt dieses Öles liegt zwischen +10 und +12°.

Das diesem sehr ähnliche mazedonische Fenchelöl enthält außer Anethol noch d-Phellandren und d-Limonen.

Als Bestandteile des spezifisch ziemlich schweren Öles eines in Frankreich, Spanien und Algier wildwachsenden Bitterfenchels wurden Phellandren, d-Pinen, Fenchon, Methylchavicol, Anethol, ein l-Sesquiterpen, ein d-Diterpen und mit einiger Wahrscheinlichkeit Thymohydrochinon nachgewiesen.

Das Öl des indischen Fenchels, Foeniculum Panmorium D. C., enthält viel Anethol neben Fenchon. Sein Erstarrungspunkt liegt bei 8,2°.

Der Erstarrungspunkt des japanischen Fenchelöls, das dem indischen sehr ähnlich ist, liegt bei +7°.

Das Öl des sizilianischen Eselsfenchels, Foeniculum piperitum, mit dem spez. Gewicht 0,951 enthält nur Spuren Anethol.

Einen verhältnismäßig hohen Erstarrungspunkt, 11,2°, hat noch das persische Fenchelöl.

Ein javanisches Fenchelkrautöl erstarrte schon bei +16,2°.

Literatur:

Buchner, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **15**, 163 [1823].
Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 287 [1833].
Cahours, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 74 [1842].
Bunge, Zeitschr. f. Chemie **5**, 579 [1869].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 40 [1887].
Wallach u. Hartmann, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **259**, 324 [1890].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 20; **1893**, II, 46; **1897**, I, Anhang, S. 20; **1902**, II, 38; **1908**, II, 57.
Umney, Pharm. Journ. (London) **57**, 91 [1896]; **58**, 225 [1897].
Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [III] **17**, 660 [1897]; **27**, 944 [1902].

Seefenchelöl

von Crithmum maritimum L., Umbellifere.

Das dunkelgelbe, aromatisch, aber etwas scharf riechende Öl der Blätter und Stiele ist schwerer als das hellgelbe, angenehm riechende Öl der Früchte. Je nachdem das Öl im

August oder September gewonnen ist, schwankt das spez. Gewicht des Blätter- und Stielöles von 1,037—1,051, $[\alpha]_D$ von 6° 42′ bis 8° 15′. Das spez. Gewicht des Früchteöles schwankt von 0,966—0,973, $[\alpha]_D$ von 5° 27′ bis 6° 12′. Das Gesamtmuster hat das spez. Gewicht 0,981 und $[\alpha]_D$ = 5° 32′—6° 41′. Das Öl der trockenen Früchte hat das spez. Gewicht 0,958 und $[\alpha]_D$ = 8° 9′.

Das Öl enthält 40—60% Dillapiol, ferner d-Pinen, Dipenten und p-Cymol, einen höher siedenden Thymolmethyläther, sowie geringe Mengen Phenole, hochmolekulare Fettsäuren und einen nach Rosen riechenden Alkohol.

Literatur:

Lavini u. Herouard, Journ. de Pharm. et de Chim. [IV] **3**, 324 [1866].
Borde, Bulletin des Sc. pharmacol. **16**, 132 [1909].
Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 215 [1909]; **150**, 1061 [1910]; Bulletin de la Soc. chim. [IV] **7**, 468 [1910].
Chevalier, Compt. rend. des Séances de la Soc. de Biol. **68**, 306 [1910].

Bärwurzöl

aus den trockenen Wurzeln der Meum athamanticum Jacq.

Das dunkelgelbe Öl hat das spez. Gewicht 0,999 bei 21° und beginnt bei 170° unter starker Zersetzung zu sieden. Bei 300° geht ein grünblaues, nach Sellerie riechendes Öl über.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 43.

Silauöl

aus den Früchten der Silaus pratensis Besser. riecht nach Esdragon, scheidet in der Kälte feine Nädelchen ab, ist optisch schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,982. Die Verseifungszahl ist 20,8.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 59.

Wasserfenchelöl

aus den Früchten von Oenanthe aquatica Lam.

Eigenschaften: Das farblose bis gelbe, nachdunkelnde Öl riecht stark und durchdringend und brennt auf der Zunge. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,85 und 0,89, $[\alpha]_D$ = +12° 42′ bis +15° 30′.

Zusammensetzung: Es besteht zu 80% aus Phellandren. Außerdem ist noch ein hydriert cyclischer Aldehyd Phellandral $C_{10}H_{16}O$ nachgewiesen.

Literatur:

C. Bauer, Inaug.-Diss. Freiburg 1885.
Pesci, Gazzetta chimica ital. **16**, 225 [1886].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 40 [1887].
Haensel, Pharm. Ztg. **43**, 760 [1898].

Öl von Oenanthe crocata L. Umbellifere, England.

Das Wasserdampfdestillat des Extraktes aus dem trockenen Kraut ist ein blaßgelbes, nicht angenehm riechendes Öl vom spez. Gewicht 0,9381, $[\alpha]_D$ = +1° 16′, das bei 100 mm Druck in der Hauptsache zwischen 180 und 200° siedet. An Bestandteilen wurde nur Furfurol nachgewiesen.

Literatur:

Tutin, Pharm. Journ. **87**, 296 [1911].

Liebstocköl

aus den frischen Wurzeln des Levisticum officinale Koch.

Eigenschaften: Das gelbe bis braune Öl hat das spez. Gewicht 1,00—1,040, ist optisch inaktiv oder schwach rechtsdrehend, bis +5°. Es löst sich in 2—3 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Außer einem Terpen vom Siedep. 176° enthält es d-Terpineol. Die Esterzahl ist 223—224.

Das Liebstockkrautöl und das Öl der Früchte ist dem Wurzelöl im Geruch ziemlich ähnlich. Das Krautöl ist aber leichter, stärker rechtsdrehend und löst sich in gleichen Teilen 90proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 48; **1895**, I, 9; **1897**, I, 27; II, 9, Anm.; **1909**, I, 60.
Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. S. 460.
Braun, Archiv d. Pharmazie **235**, 2, 18 [1897].

Angelikaöl

aus den frischen und trockenen Wurzeln der Archangelica officinalis Hoffm.

Eigenschaften: Das fast farblose, an der Luft und am Licht gelb werdende Öl riecht angenehm nach Pfeffer und Moschus und schmeckt gewürzig. Sein spez. Gewicht schwankt in weiten Grenzen, von 0,854—0,918. Es ist optisch rechtsdrehend bis +36°.

Zusammensetzung: Die Hauptmenge des Öles bilden Terpene. Sicher ist nachgewiesen Phellandren, wahrscheinlich gemacht Pinen. Außerdem enthält das Öl wahrscheinlich Cymol und Sesquiterpene. Krystalle, welche isoliert werden konnten, schmolzen bei 74—77°. Beim Verseifen des Öles wurden Methyläthylessigsäure und Oxypentadecylsäure frei.

Das Angelikakrautöl sowohl als auch das Öl der Angelikafrüchte, Angelikasamenöl, ist dem Wurzelöl sehr ähnlich. An Terpenen ist auch im Samenöl Phellandren nachgewiesen, beim Verseifen trat auch hier Methyläthylessigsäure auf, daneben aber Oxymyristinsäure.

Japanisches Angelikaöl stammt von den Wurzeln der Angelica refracta Fr. Schmidt und Angelica anomala Lall. Das ähnlich dem deutschen Öl, aber schärfer und nachhaltiger riechende Öl ist optisch schwach linksdrehend, hat das spez. Gewicht 0,910 bei 20° und erstarrt bei 0° zu einem Krystallbrei. Die abgeschiedenen Krystalle sind eine Fettsäure, wahrscheinlich Oxypentadecylsäure. Das Öl siedet zwischen 170 und 310°. Die letztenFraktionen sind blaugrün gefärbt.

Literatur nach 1800:

Buchner, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **76**. 167 [1842].
Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2476 [1881].
Naudin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 1146 [1881].
Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1741 [1882].
Naudin, Bulletin de la Soc. chim. [II] **37**, 107 [1882]; [II] **39**, 114, 407 [1883].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, I, 3; **1907**, II, 11.
Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1811 [1896].

Asantöl

aus dem eingetrockneten Milchsaft von Ferula Asa foetida L. im südwestlichen Asien.

Eigenschaften: Das gelb bis braun gefärbte Öl riecht nach Zwiebel und Knoblauch. Es ist optisch linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,975—0,990.

Zusammensetzung: Das Öl besteht in der Hauptsache aus Schwefelverbindungen. Abgetrennt wurden 45% Disulfid $C_7H_{14}S_2$, 20% Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$, außerdem in geringer Menge ein Disulfid $C_8H_{16}S_2$ und ein Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$. An sauerstoffhaltigen Verbindungen wurden 20% eines Körpers $(C_{10}H_{16}O)_n$ isoliert, an Kohlenwasserstoffen aber 2 Terpene, von denen eines wohl Pinen ist.

Literatur nach 1800:

Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. S. 59.
Hlasiwetz, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 23 [1849].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3530 [1890]; **24**, 78 [1891]; Archiv d. Pharmazie **229**, 1 [1891].

Galbanumöl

aus dem Gummiharz der Ferula rubricaulis Boissier und F. galbaniflua Boissier et Buhse in Persien.

Eigenschaften: Das gelbliche, nicht unangenehm aromatisch riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,910—0,940 und ist optisch links- oder rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +20$ bis $-10°$.

Zusammensetzung: An Bestandteilen des Öles sind d-Pinen und Cadinen nachgewiesen.

Literatur nach 1800:

Fiddichow, Berl. Jahrb. d. Pharmazie **1816**, 230.
Meißner, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **1**, I, 3 [1817].
Hirschsohn, Jahresber. f. d. Pharmazie **1875**, 113.
Mößmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 257 [1861].
Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. S. 65.
Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 81 [1887].
Thoms u. Molle, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **11**, 90 [1901].

Moschus- oder Sumbulwurzelöl

aus der Wurzel von Ferula Sumbul Hooker Fil.

Das dunkle, dickflüssige Öl riecht nach Moschus, ist optisch rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,941 bis 0,964. Es löst sich in gleichen Teilen 90proz. Alkohol. Seine Säurezahl ist klein, seine Verseifungszahl ist 30—92. Sonst ist über seine Zusammensetzung nichts bekannt.

Literatur:

Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 754.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, II, 63.

Ammoniakgummiöl

aus dem Gummiharz der Dorema ammoniacum Don.

Das dunkelgelbe Öl riecht kräftig und ähnlich wie Angelika, ist schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,891. Es siedet in der Hauptsache von 250—290°.

Literatur nach 1800:

Buchholz, Taschenbuch f. Scheidekünstler u. Apotheker 1809. S. 170.
Calmeyer, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **17**, II, 2 [1808].
Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. **68** [1808]; Trommsdorffs Journ. der Pharmazie **18**, I, 202 [1809].
Hagen, Berl. Jahrb. d. Pharmazie **1815**, 95.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, I, 47.
Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 73.
Tschirch u. Lenz, Archiv d. Pharmazie **233**, 553 [1895].

Bergpetersilienöl

aus dem frischen Kraut von Peucedanum Oreoselinum Moench. hat einen starken, etwas wacholderähnlichen Geruch und besteht fast ganz aus leichten Terpenen.

Literatur:

Schnedermann u. Winkler, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 336 [1844].

Meisterwurzöl

aus der trockenen Wurzel von Peucedanum Ostruthium Koch riecht angelikaähnlich. Es hat das spez. Gewicht 0,877 und siedet von 170—190°.

Literatur:

Hirzel, Journ. f. prakt. Chemie **46**, 292 [1849].
Wagner, Journ. f. prakt. Chemie **62**, 280 [1854].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, II, 35.

Dillöl

aus den Früchten des Peucedanum graveolens Benth. et Hook. Bayern, Thüringen, Rumänien.

Eigenschaften: Das anfangs farblose, bald gelb werdende Öl riecht eigenartig kümmelähnlich und schmeckt anfangs mild, dann scharf und brennend. Es ist stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +75$ bis $+80°$, und hat das spez. Gewicht 0,895 bis über 0,900. Es löst sich in 5—8 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Zu 40—60% besteht das Öl aus Carvon wie das Kümmelöl. Unter den Terpenen ist bis jetzt d-Limonen und Phellandren nachgewiesen. Im Rückstand wurde Paraffin erkannt.

In einem aus spanischem Dillkraut destillierten Öl, dessen spez. Gewicht 0,9062 war, $n_D^{20} = 1{,}49185$, und das sich in 3,4 T. 90proz. Alkohol löste, wurde als quantitativer Hauptbestandteil Phellandren, begleitet von etwas Terpinen und vielleicht noch Dipenten oder Limonen bestimmt. Carvon fand sich etwa $^1/_2$%. In der unter 4 mm Druck bei 130—132° siedenden Fraktion scheint neben Dillapiol und wohl auch Dillisoapiol noch ein blauer Körper wie im Kamillenöl anwesend zu sein.

Das ostindische und japanische Dillöl aus den Früchten von Anethum Sowa D. C. ist schwerer als das deutsche Öl, 0,948—0,970, und optisch weniger stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +41° 30'$ bis $+50° 30'$. Das hohe spez. Gewicht dieses Öles rührt von Dillapiol $C_{12}H_{14}O_4$ her, das schwerer als Wasser ist.

Literatur nach 1800:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872].
Nietzki, Archiv d. Pharmazie **204**, 317 [1874].
Beyer, Archiv d. Pharmazie **221**, 283 [1883].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 292 [1885].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, II, 12; **1897**, I, 13; **1898**, II, 20; **1903**, I, 24; **1908**, II ,37.
Umney, Pharm. Journ. (London) [III] **25**, 977 [1895].
Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1799 [1896].
Umney, Pharm. Journ. (London) **61**, 176 [1898].

Pastinaköl

aus den trockenen Früchten von Peucedanum sativum.

Eigenschaften: Das gelblich gefärbte Öl hat einen durchdringenden, anhaftenden Geruch. Es ist ganz schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,87—0,89.

Zusammensetzung: Die Verseifungszahl ist 170—240. Hauptbestandteil ist n-Buttersäureoktylester, außerdem Ester der Heptylsäure, Capronsäure und Propionsäure (?). Daneben findet sich auch freie Buttersäure und wahrscheinlich freie Propionsäure. Im Destillationswasser ist Äthylalkohol nachgewiesen.

Das dunkelbraune Öl der trockenen Dolden ist etwas schwerer als Wasser, aber optisch nur sehr schwach aktiv. Seine Esterzahl ist 62,9, dieselbe nach dem Acetylieren 86,2.

Das hellgelbe Öl der Wurzel hat das spez. Gewicht 1,0765, ist fast inaktiv, riecht nach Vetiver und löst sich in 0,6 T. 90proz. Alkohol. Der Ester- und Alkoholgehalt ist sehr gering.

Peucedanum grande C. B. Clarke enthält in seinen Früchten ein Öl mit kräftigem Gewürzgeruch. Es hat das spez. Gewicht 0,900, dreht optisch 36° nach rechts und siedet von 185—228°.

Peucedanum officinale L. Das gelbbraune Öl der trockenen Wurzel riecht intensiv und wenig angenehm, ähnlich wie Senegawurzel. Es hat das spez. Gewicht 0,902 und dreht optisch 29° rechts. Die Verseifungszahl ist 62; außerdem werden Blättchen vom Schmelzp. 100° isoliert.

Literatur:

Wittstein, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **68**, 15 [1839].
Van Renesse, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 84 [1873]; **177**, 372 [1875].
Gutzeit, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 372 [1875].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, I, 50; **1895**, I, 73; **1906**, II, 54; **1908**, II, 96.
Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia Indica **2**, 126.
Haensel, Apoth.-Ztg. **22**, 274 [1907].

Bärenklauöl

aus den Früchten vor allem von Heracleum Sphondylium L.

Eigenschaften: Das gelbliche Öl riecht durchdringend und schmeckt scharf. Es ist schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,80—0,88. Es ist löslich in 1 und mehr Teilen 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Besonders hoch ist der Estergehalt des Öles. Die Verseifungszahl ist 215—242, nach dem Acetylieren des Öles 276—285. Die Säurezahl ist 7—16. Haupt-

bestandteile des Öles sind der Essigsäure- und der Capronsäureester des normalen Oktylalkohols. Daneben wurden aufgefunden Oktylcaprinat und Oktyllaurinat, Äthylbutyrat und ein Ester, wahrscheinlich das Acetat des Hexylalkohols. Im Destillationswasser fand sich Methyl- und Äthylalkohol sowie Ammoniak.

Das Öl der trockenen Dolden ist schwerer und hat die Esterzahl 149, nach dem Acetylieren 196.

Literatur:

Zincke, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 1 [1869].
Möslinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 998 [1876]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 26 [1877].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1886**, II, 33; **1906**, II, 12.

Öl der Früchte von Heracleum giganteum L.

Eigenschaften: Das Öl aus trockenen reifen Früchten erinnert im Geruch an gewöhnliches Bärenklauöl. Sein spez. Gewicht ist 0,904, $[\alpha]_D = +1° 14'$. Es löst sich in 1 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Die Esterzahl ist 288,3, nach dem Acetylieren 314,2. Hauptbestandteile des Öles sind Hexylbutyrat und Oktylacetat, daneben Äthylbutyrat. Im Destillationswasser finden sich Methyl- und Äthylalkohol.

Literatur:

Franchimont u. Zincke, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 193 [1872].
Gutzeit, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 344 [1875].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, II, 12.

Möhrenöl

aus den Früchten der Daucus carota.

Eigenschaften: Das farblose bis gelbe Öl riecht nach Mohrrüben. Es hat das spez. Gewicht 0,870—0,944, dreht optisch 13—37° links und löst sich in 1,8—4,5 T. 80proz. Alkohol. Französische Öle sind noch schwerer löslich.

Zusammensetzung: In der Hauptsache besteht das Öl aus Terpenen; nachgewiesen sind l-Pinen und l-Limonen, die Esterzahl ist 17,8, nach dem Acetylieren 77,5. Essigsäure, Isobuttersäure und Palmitinsäure kommen als Ester, Ameisensäure und Essigsäure frei vor. Außerdem ist eine optisch linksdrehende, bei 115—116° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$ isoliert worden.

Das farblose Wurzelöl hat das spez. Gewicht 0,8863 bei 11°.

Literatur:

Wackenroder, Magazin d. Pharmazie **33**, 145 [1831].
Landsberg, Archiv d. Pharmazie **228**, 85 [1890].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, II, 63.
Richter, Archiv d. Pharmazie **247**, 391, 401 [1909].
Deussen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 523 [1910].

Osmorrhizaöl

aus den Wurzeln der Osmorrhiza longistylis Rafinisque.

Eigenschaften: Das Öl gleicht im Geruch dem Anisöl und erstarrt bei 10—12°, um bei 16° wieder flüssig zu werden. Es hat das spez. Gewicht 1,0114.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist Anethol.

Literatur:

Green, Amer. Journ. of Pharmacy **54**, 895 [1882].
Eberhardt, Pharm. Rundschau (New York) **5**, 149 [1887].

Eryngiumöl

aus dem frischen Kraut von Eryngium campestre L. ist eine schwachgelbe Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch vom spez. Gewicht 0,9043. $[\alpha]_D = -5° 42'$. $n_D^{20} = 1,48518$.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 73.

Öl von Bupleurum fruticosum L., Umbellifere Sardinien.

Das Öl hat das spez. Gewicht 0,8257—0,8692, $[\alpha]_D = +19,72°$ bis $+45,50°$, $n_D = 1,478$ bis 1,486, die Verseifungszahl war 5—14, nach dem Acetylieren 23,7—28,5. Die Hauptmasse des Öles sind Kohlenwasserstoffe.

Literatur:

Francesconi u. Sanna, Gazzetta chimica ital. **41**, I, 395 [1911].

Araliaöl

aus dem Wurzelstock der Aralia nudicaulis, Nordamerika, ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit angenehmem, aromatischem Geruch nach jungen Karotten. Es siedet in der Hauptsache zwischen 260 und 270° und besteht aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$; daneben findet sich ein sauerstoffhaltiger Körper und ein noch höher siedendes blaues Öl.

Literatur:

Alpers, Amer. Journ. of Pharmacy **71**, 370 [1899].

Öl von Monotropa Hypopitys L.

stimmt ganz mit Wintergrünöl von Gaultheria procumbens überein.

Literatur:

Winckler, Neues Jahrb. d. Pharmazie **7**, 107 [1857].

Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chim. [V] **30**, 435 [1894]; [VI] **3**, 577 [1896]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 802 [1894]; **122**, 1002 [1896].

Schneegans u. Gerock, Archiv d. Pharmazie **232**, 437 [1894].

Öl von Sium cicutaefolium Gmel. (Umbellifere) Süd-Dakota.

Das hellgelbe Öl riecht nach Kümmel und Terpentin. Das spez. Gewicht ist 0,8447 bei 22°, $[\alpha]_D = +63° 40'$. Das Öl enthält ca. 11,55% Ester, keinen freien Alkohol und keine freie Säure. Die starke Rechtsdrehung deutet auf die Gegenwart von d-Limonen. Das Öl löst sich nur trübe in 90proz. Alkohol.

Literatur:

Rabak, The Midland Drugg. and Pharm. Rev. **43**, 5 [1909].

Porschöl

aus allen Teilen des Ledum palustre L.

Eigenschaften: Gewöhnlich ist das Öl zu einer festen Masse erstarrt. Sonst ist es eine grünliche oder rötliche Flüssigkeit, die betäubend riecht und unangenehm scharf schmeckt. Ihr spez. Gewicht ist 0,93—0,96.

Zusammensetzung: Das Öl siedet zwischen 180 und 250°. Sein Hauptbestandteil ist der Ledumcampher, ein Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$. Daneben findet sich noch eine Verbindung $C_{15}H_{24}O$.

Literatur nach 1800:

Meißner, Berl. Jahrb. d. Pharmazie **13**, II, 170 [1812].

Graßmann, Repert. f. d. Pharmazie **38**, 53 [1831].

Buchner, Repert. f. d. Pharmazie **38**, 57 [1831]; Neues Repert. f. d. Pharmazie **5**, 1 [1856].

Willigk, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **9**, 302 [1852].

Fröhde, Journ. f. prakt. Chemie **82**, 181 [1861].

Trapp, Zeitschr. f. Chemie **5**, 350 [1869]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 542 [1875]; Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **34**, 561, 661 [1895].

Ivanov, Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland **5**, 577 [1876].

Hjelt u. Collan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2500 [1882].

Rizza, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2311 [1883]; Zeitschr. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, I, 319 [1887].

Hjelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3087 [1895].

Lomidse, Farmaz. Journ. **42**, 1037 [1903].

Wintergrünöl

aus dem Kraut der Gaultheria procumbens L.

Eigenschaften: Das farblose, gelbe oder rötliche Öl hat das spez. Gewicht 1,177—1,187 und ist ganz schwach linksdrehend. Es riecht charakteristisch und löst sich in 6—8 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Zu fast 99% besteht es aus Methylsalicylat. Außerdem sind noch geringe Mengen Triacontan enthalten, ferner ein Aldehyd oder Keton $C_8H_{14}O$, der nach Oenanthaldehyd riecht, und ein Alkohol $C_8H_{16}O$, frei und als Ester einer Säure $C_6H_{10}O_2$. Diese beiden letzten Bestandteile geben dem Wintergrünöl den charakteristischen Geruch.

Andere Gaultheriaöle, wie von Gaultheria punctata Blume und Gaultheria leucocarpa Blume, sind mit Wintergrünöl identisch.

Indisches Wintergrünöl stammt von Gaultheria fragrantissima Wall, Nilgiri. Es ist optisch inaktiv, gleicht aber sonst durchaus dem Öl der Gaultheria procumbens.

Literatur:

Bigelow, Amer. Med. Botany, Boston, **1818**, II, 28.

Wm. Procter jr., Amer. Journ. of Pharmacy **14**, 211 [1842]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 66 [1843].

Cahours, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 60 [1843]; **52**, 327 [1844]; Annales de Chim. et de Phys. [III] **10**, 327 [1844].

Broughton, Pharm. Journ. (London) [III] **2**, 281 [1871].

De Vrij, Pharm. Journ. (London) [III] **2**, 503 [1871].

Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 246 [1879].

Pettigrew, Amer. Journ. of Pharmacy **55**, 385 [1883]; **56**, 266 [1884].

Power, Pharm. Rundschau (New York) **6**, 208 [1888]; **7**, 283, 286 [1889]; **8**, 38 [1890]; **10**, 7 [1892].

Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 802 [1894]; **122**, 1002 [1896].

Schneegans u. Gerock, Archiv d. Pharmazie **232**, 437 [1894].

Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (New York) **13**, 228 [1895].

Dodge, Chem.-Ztg. **31**, 642 [1907].

Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1465 [1908]; Philippine Journ. of Sc. **3**, A., 101, 357 [1908].

Pancoast u. Pearson, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 407 [1908].

Beringer, Amer. Journ. of Pharmacy **82**, 437 [1910].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 97.

Primelwurzelöl

aus den Wurzeln der Primula veris L., besteht im wesentlichen aus Primulacampher $C_{12}H_{24}O_{10}$, der nach Anethol riecht und schmeckt; er schmilzt bei 49° und siedet bei 200°.

Literatur:

Mutschler, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 222 [1877].

Jasminöl

aus den Blüten von Jasminium grandiflorum L. Durch Enfleurage à froid mit Vaselinöl und Extraktion der Pomade mit Aceton.

Jasminextraktöl ist optisch schwach linksdrehend und hat im Juli-August das spez. Gewicht 0,9955, September-Oktober 0,967. Die Esterzahl ist 160—190. Das Öl enthält ziemlich viel Indol und Anthranilsäuremethylester.

Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Öl hat das spez. Gewicht 1,007—1,018 und ist optisch rechtsdrehend, +2° 30′ bis +3° 30′.

Das Öl besteht aus 65% Benzylacetat, 7,5% Linalylacetat, 6% Benzylalkohol, 16% Linalool, 2,5% Indol, 0,5% Anthranilsäuremethylester, 3% Jasmon. Neuerdings sind noch Geraniol und p-Kresol aufgefunden worden.

Literatur:

Verley, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 314 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [III] **21**, 226 [1899].

Hesse u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 565, 765 [1899].

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1899**, I, 27.

Radcliffe u. Allen, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 227 [1909].

Elze, Chem.-Ztg. **34**, 912 [1910].

Rosenholzöl

aus dem Holz der Wurzeln von Convolvulus scoparius L. und Convolvulus floridus L.

Das Öl, das sich durch einen rosenähnlichen Geruch auszeichnet, ist nur unsicher charakterisiert. Das spez. Gewicht wird zu 0,906—0,951 angegeben, die optische Drehung mit —16° bzw. +1° 30′. Ein Muster des Öles zeigte einen Erstarrungspunkt +12°.

Literatur:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, I, 28; **1899**, I, 41.
Holmes, Perf. and Essent. Oil Record **2**, 29 [1911].

Verbenaöl

aus den Blättern der Verbena triphylla L.

Eigenschaften: Das sehr angenehm, ähnlich dem Lemongrasöl riechende Öl hat das spez. Gewicht 0,900—0,919 und dreht optisch 12—16° links. Es löst sich in 1—5 T. 90proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl enthält 28—35% Citral (französisches Öl auch nur 20%, spanisches nur 13%), 20—30% Alkohole (Linalool und Geraniol), 3,5—11,2% Ester, l-Limonen und ein l-Sesquiterpen. Im spanischen Öl ist außerdem noch 1% Verbenon $C_{10}H_{16}O$ aufgefunden worden.

Das Öl der Blütenstände war schwächer linksdrehend und enthielt 29,6% Citral, 13,8% freien, 2,5% veresterten Alkohol.

Literatur:

Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Gildemeister u. Hoffmann, Äther. Öle **1899**, 774.
Umney, Pharm. Journ. (London) **57**, 257 [1896].
Theulier, Bulletin de la Soc. chim. [III] **27**, 1013 [1902].
Berichte der Firma Roure-Bertrand Fils, Grasse, **1906**, I, 38.

Öl von Lantana camara L. Java.

Das hellgelbe Öl hat keinen besonders angenehmen salbeiähnlichen Geruch. Das spez. Gewicht ist 0,913—0,952; der Winkel der optischen Drehung ist schwach negativ bis +11,5°, n_D^{30} = 1,4913, linksdrehend. Unter 12 mm Druck sieden 44% des Öles bei 125—130°, 48% bei 130—140°.

Das citronengelbe Öl der bei 100° getrockneten Blätter von Lantana odorata L. (Westindien) roch ysopartig und nach Ambra; das spez. Gewicht war 0,9149, $[\alpha]_D$ = —1° 36′, n_D^{20} = 1,49630. Die Esterzahl war 4,7, nach dem Acetylieren 51,0. Das Öl löst sich in 6—7 T. 90proz. Alkohol und siedet in der Hauptsache oberhalb 200°.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, I, 77.
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4**, A., 127 [1909].

Öl von Vitex trifolia L. Java.

ist cineolhaltig.

Das braune Öl der Blätter von Vitex Agnus castus, Kleinasien, riecht nicht unangenehm ysopartig. Es hat das spez. Gewicht 0,901, ist optisch schwach linksdrehend und löst sich in 0,4 und mehr Teilen 90proz. Alkohol. Die Esterzahl ist 18,3, nach dem Acetylieren 58,4. Das Öl siedet unter 4 mm Druck von 31—120° und enthält Cineol, wahrscheinlich aber auch etwas Sabinen und ein Chinon.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 74; **1908**, I, 125.

Öl von Lippia scaberrima Sonder.

Die Pflanze wurde mit Alkohol extrahiert und der Extrakt mit Wasserdampf destilliert. Das gelbbraune Öl riecht deutlich campherartig, hat das spez. Gewicht 0,9500, $[\alpha]_D = +7° 36'$ und siedet von 220—230°. Es löst sich leicht in 50proz. Alkohol. Im Destillationswasser aber konnten Ameisensäure und Buttersäure nachgewiesen werden.

Literatur:

Power u. Tutin, Archiv d. Pharmazie **245**, 337 [1907]; Pharm. Journ. **79**, 449 [1907].

Rosmarinöl

von Rosmarinus officinalis L. Mittelmeer.

Eigenschaften: Das farblose oder schwach grüngelbe Öl riecht stark und campherartig und hat einen bitteren kühlenden Geschmack. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,895 und 0,920, die optische Drehung zwischen —9° und +18°; linksdrehende Öle sind aber selten; $n_D^{20} = 1,467—1,469$. Das Öl löst sich in 2—10 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: An Bestandteilen des Öles sind ermittelt: Cineol, Campher, Borneol (16—18% frei, 5—6% als Ester), d- und l-Pinen, Camphen.

Verfälschungen: Um Zusätze von linksdrehendem französischen Terpentinöl zu erkennen, bestimmt man die Rechtsdrehung der niedrigst siedenden 10% des Öles. Andere Zusätze, wie von Campherölfraktionen, verändern meist die physikalischen Konstanten deutlich.

Literatur nach 1800:

Lallemand, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 197 [1860].
Montgolfier, Bulletin de la Soc. chim. [II] **25**, 17 [1876].
Cech, Dinglers polytechn. Journ. **229**, 466 [1878].
Symes, Pharm. Journ. (London) [III] **10**, 212 [1879].
Brylants, Journ. de Pharm. et de Chim. [IV] **29**, 508 [1879]; Pharm. Journ. (London) [III] **10**, 327 [1879].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **12**, 238 [1881]; **20**, 581 [1890].
Flückiger, Archiv d. Pharmazie **222**, 476 [1884].
Weber, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 89 [1887].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 55; **1891**, I, 41; **1893**, II, Anhang, 34; **1897**, II, 54; **1898**, I, 41; **1900**, I, 40; **1902**, I, 80; **1904**, II, 84; **1911**, II, 93.
Cripps, Pharm. Journ. (London) [III] **21**, 937 [1891].
Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 586 [1897].
Henderson, Pharm. Journ. **79**, 599 [1907].
Parry, Amer. Perfumer **5**, 134 [1910].
Jeancard, u. Satie, Amer. Perfumer **6**, 6 [1911].

Lavendelöl

aus den Blüten von Lavendula vera D. C. Frankreich.

Eigenschaften: Das gelbliche oder gelblichgrüne flüchtige Öl riecht sehr angenehm und schmeckt stark aromatisch, etwas bitter. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,880 und 0,895. Optisch ist es linksdrehend, —3° bis —10°. Es löst sich in 2—3 und mehr Teilen 70proz. Alkohol, bisweilen mit Opalescenz.

Zusammensetzung: Das Öl enthält 30—40%, ja auch 45% Linalylacetat und über 30% Linalool, Geraniol, Nerol und Borneol, außerdem noch an Estern Geranylacetat und Geranylcapronat, Buttersäure- und wahrscheinlich auch Propion- und Valeriansäureester des Linalools. Ferner noch wenig l-Pinen, Cineol, Thymol, Cumarin, Valeraldehyd, Amyl- und wahrscheinlich Isoamylalkohol, Äthylamylketon, Furfurol.

Englisches Öl ist im Durchschnitt etwas schwerer, seine optische Drehung schwankt zwischen —1 und —10°; es enthält nur 5—10% Linalylacetat, dafür aber mehr Linalool, außerdem Limonen und mehr Cineol, das deutlich hervorriecht.

Spanisches Öl, bei dem es sich aber wahrscheinlich um ein Spiköl handelt, hat das spez. Gewicht 0,912—0,916 und ist optisch rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +13° 20'$ bis $+16° 25'$). Es enthält nur sehr wenig Ester, 3,15—3,4%, dafür aber 44—50% Alkohole, besonders Borneol.

Das 8—9° linksdrehende Öl eines Lavendel-Spik-Bastards von der französisch-italienischen Grenze mit niedrigem spez. Gewicht enthielt 20—30% Ester und ca. 50% Alkohol.

Verfälschung: Der Wert des Öles bestimmt sich nach seinem Gehalt an Linalylacetat, obwohl auch andere Faktoren seinen Wohlgeruch bedingen. Außer auf die Esterzahl wirken Zusätze von Terpentinöl, Cedernholzöl und Spiköl auch auf die Löslichkeit in 70proz. Alkohol oder das spez. Gewicht erniedrigend ein und machen sich so im allgemeinen leicht kenntlich. Gefährlicher ist eine schon geübte Versetzung des an und für sich minderwertigen Öles mit Bernsteinsäureäthylester.

Literatur:

Saussure, Annales de Chim. et de Phys. [II] **4**, 318 [1817]; **13**, 273 [1820]; **49**, 225 [1832]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 163 [1832].
Proust u. Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 248 [1833].
Lallemand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 198 [1860].
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **8**, 301 [1877].
Bruylants, Journ. de Pharm. et de Chim. [IV] **30**, 139 [1879].
Laval, Journ. de Pharm. et de Chim. [V] **13**, 593, 649 [1886].
Flückiger u. Hanburg, Pharmacographia. S. 477.
Sawer, Pharm. Journ. (London) [III] **20**, 659 [1890]; **58**, 52 [1897]; Chemist and Druggist **39**, 398 [1891]; Brit. and Colon. Druggist **34**, 338 [1898].
Semmler u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1186 [1892].
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **45**, 590 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 25; **1894**, II, 30; **1897**, I, 25; **1898**, I, 32; **1900**, II, 40; **1903**, I, 40; II, 41; **1906**, II, 46; **1907**, I, 70.
Charabot, Bulletin de la Soc. chim. [III] **17**, 378 [1897].
Birkenstock, Moniteur scient. Quesneville, Mai **1906**.
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils Grasse **1907**, II, 16.
Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [III] **23**, 549 [1900]; [IV] **3**, 155 [1908].
Zacharewicz, Culture de la lavande vraie. Bull. mensuel du Syndicat Agricole Vanclusien **23**, 230 [1907].
Léopold Lamothe, Lavande et Spie. 2. Aufl. Le Grand-Serre (Drôme) 1908. Selbstverlag.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, I, 72; **1911**, II, 85.
Elze, Chem.-Ztg. **34**, 1029 [1910].

Spiköl

aus den Blüten der Lavendula Spica D. C. Südfrankreich.

Eigenschaften: Das gelbliche Öl riecht charakteristisch nach Campher, Lavendel und Rosmarin. Es hat das spez. Gewicht 0,905—0,915 und ist optisch rechtsdrehend bis +3°, selten bis +7°. Gelegentlich kommen auch ganz schwach linksdrehende Öle vor. Es löst sich in 2—3 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Der Estergehalt dieses Öles ist gering, ca. 5%. Wahrscheinlich handelt es sich auch hier um Linalylacetat. Der Gesamtalkoholgehalt beträgt über 30%. Nachgewiesen sind darunter l-Linalool und d-Borneol. Wahrscheinlich enthält das Öl aber auch Terpineol und Geraniol. Außerdem enthält das Öl noch d-Campher, 10% Cineol, ferner ein Sesquiterpen, sehr wenig d-Camphen und wahrscheinlich d-Pinen. Spanisches Spiköl zeichnet sich gelegentlich durch schwache Linksdrehung und einen reichlichen Gehalt an Cineol aus.

Verfälschung: Zusätze von Terpentinöl und ähnlichen Ölen erkennt man bei der fraktionierten Destillation; die erste Fraktion eines reinen Öles muß rechtsdrehend sein und darf nur minimale Mengen Terpene enthalten.

Literatur nach 1800:

De Saussure, Annales de Chim. et de Phys. **49**, 159 [1804].
Kane, Liebigs Journ. f. prakt. Chemie **15**, 163 [1838].
Lallemand, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 198 [1860].
Bruylants, Chem. Centralbl. **1879**, 616.
Voiry, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 551 [1888].
Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 53, 1094 [1893].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 65.
Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 832 [1898].
Umney, Chemist and Druggist **52**, 166 [1898].
Gildemeister u. Hoffmann, Äther. Öle **1898**, 798.
Parry u. Bennett, Chemist and Druggist **63**, 1011 [1903].
Birkenstock, Moniteur scient. Queensville, Mai 1906.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 119.

Öl von Lavendula Stoechas L.

riecht nach Rosmarin, hat das spez. Gewicht 0,942, siedet von 180—245°. Ein Hauptbestandteil des Öles ist d-Campher, außerdem ist d-Fenchon und Cineol nachgewiesen und die Gegenwart von Fenchylalkohol wahrscheinlich gemacht.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 54; **1902**, I, 80; **1905**, II, 40; **1908**, I, 58.

Öl von Lavendula dentata L.

riecht nach Rosmarin und Campher, hat das spez. Gewicht 0,926, siedet von 170—200° und enthält Cineol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 54.

Öl von Lavendula pedunculata

riecht nicht angenehm, hat das spez. Gewicht 0,939 und ist optisch linksdrehend, —44° 54′. Es hat eine hohe Verseifungszahl, 111,7, und enthält Cineol. Dem Geruch nach enthält es auch Thujon.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1898**, II, 33.

Katzenminzöl

von Nepeta Cataria L., riecht unangenehm und hat das spez. Gewicht 1,041.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, II, 40.

Gundermannkrautöl

von Nepeta Glechoma Benth., ist dunkelgefärbt, wenig angenehm riechend und hat das spez. Gewicht 0,925.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 55.

Calaminthaöl

von Calamintha Nepeta.

Eigenschaften: Das hellgelbe bis grünlichgelbe Öl riecht nach Minze. Es ist optisch rechtsdrehend, +6° 49′, und hat das spez. Gewicht 0,9271.

Zusammensetzung: An Bestandteilen sind l-Pinen, Pulegon und Menthon nachgewiesen. Die Esterzahl ist nur 13,0.

Literatur:

Chem.-Ztg. **26**, 501 [1902].
Genvresse u. Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136** 387 [1903].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, I, 14.

Salbeiöl

aus den Blättern der Salvia officinalis L. Dalmatien.

Eigenschaften: Das hellgelbe oder grünlichgelbe Öl riecht nach dem Kraut, nach Rainfarn und Campher. Es hat das spez. Gewicht 0,915—0,925 und dreht optisch 10—25° rechts. Es löst sich in 2 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl enthält bis 50% Thujon, ca. 8% l- und d-Borneol, ferner Campher, Cineol, Pinen und Salven $C_{10}H_{18}$. Die Verseifungszahl 107 weist auf einen ziemlich hohen Estergehalt hin. Das Öl der Salbeipflanze vom Karmelgebirge (Palästina) hat einen sehr geringen Estergehalt. Spanisches Öl enthält reichliche Mengen Cineol und ist schwach rechtsdrehend.

Dem Palästinaöl sehr ähnlich ist ein Syrisches Salbeiöl von Salvia triloba L. Es hat das spez. Gewicht 0,9116 bei 15° und dreht optisch 3° 28′ links. Es löst sich in 1 und mehr Teilen 80proz. Alkohol und enthält nur ca. 3,6% Ester.

Muskateller Salbeiöl hat das spez. Gewicht 0,906—0,98, $[\alpha]_D = +3°$ bis —62° 30′, $n_D^{20} = 1{,}48$—1,51. Säurezahl 0,9—16,6, Esterzahl 18,2—153,0, nach dem Acetylieren 87,8 bis 155. Das Öl löst sich in 1 T. 90proz. Alkohol, mit mehr Alkohol tritt Trübung ein. Es enthält größere Mengen Linalool und harzige Bestandteile.

Literatur nach 1800:

Ilisch, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **20**, II, 7 [1811].
Herzberger, Buchners Repert. f. d. Pharmazie **34**, 131 [1830].
Rochleder, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 4 [1842].
Tilden, Journ. Chem. Soc. **1877**, I, 554.
Muir u. Sugiura, Philosoph. Magazin and Journ. of Sc. [V] **4**, 336 [1877]; Pharm. Journ. (London) [III] **8**, 191, 994 [1877]; Journ. Chem. Soc. **1877**, II, 548; Chem. News **37**, 211 [1878]; **41**, 223 [1880]; Journ. Chem. Soc. **33**, 292 [1878]; **37**, 678 [1880].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 289 [1885]; **252**, 103 [1889]; **286**, 93 [1895].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3350 [1892]; **27**, 895 [1894].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 38, 51; **1895**, II, 40; **1902**, I, 80.
Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 550 [1902].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1906**, I, 40; **1907**, II, 19; **1908**, I, 10.
Parry, Chemist and Druggist **70**, 263 [1907].
Harvey, Chemist and Druggist **73**, 393 [1908].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, II, 63; **1907**, I, 96; II, 81; **1908**, I, 85; II, 90; **1909**, I, 81; **1910**, II, 94.

Öl von Salvia Sclarea L.

riecht angenehm nach Lavendel und Ambra. Das spez. Gewicht ist 0,907—0,928. Der Winkel der optischen Drehung beträgt —19° 22′ bis —24° 1′. Die Verseifungszahl ist hoch, 144.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 44; **1894**, II, 38.

Öl von Monarda punctata L.

Eigenschaften: Das gelblichrote bis bräunliche Öl riecht scharf nach Thymian und Minze. Es ist optisch schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,930—0,940.

Zusammensetzung: ca. 60% des Öles sind Thymol, das sich daraus auch bei längerem Stehen in dicken Krystallen abscheidet, bisweilen von Carvacrol begleitet. Die Hauptmenge der Nichtphenole ist Cymol. Daneben ist aber noch d-Limonen aufgefunden worden und in kleiner Menge scheint auch Linalool anwesend zu sein.

Literatur:

Arppe, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 41 [1846].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1885**, II, 20.
Schröter, Amer. Journ. of Pharmacy **60**, 113 [1888].
Kremers, Pharm. Rundschau (New York) **13**, 207 [1895].
Schumann u. Kremers, Pharm. Rundschau (New York) **14**, 223 [1896].
Hendricks u. Kremers, Pharm. Archives **2**, 73 [1899].
Suzuki, Midland Drugg. and Pharm. Rev. **44**, 342 [1910].

Öl von Monarda fistulosa L.

ist optisch schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,916—0,941, wenn von trockenen Blättern, bis 0,9586. Zu 52—58% besteht es aus Carvacrol, außerdem sind noch Cymol, Spuren Limonen, Thymochinon und Thymohydrochinon nachgewiesen. Im Öl der Blätter ohne Stengel fehlt der letzte Körper.

Literatur:

Kremers, Pharm. Rundschau (New York) **13**, 207 [1895].
Melzner u. Kremers, Pharm. Rev. **14**, 198 [1896].
Kremers u. Hendricks, Pharm. Archives **2**, 76 [1899].
Beck u. Brandel, Pharm. Rev. **21**, 111, 113 [1903].

Öl von Monarda didyma L.

ist ein goldgelbes bis hellrotbraunes Öl mit Ambrageruch. Es ist optisch linksdrehend, $[\alpha]_D$ = —10° bis —32° 38′, und hat das spez. Gewicht 0,8740—0,902. n_D^{20} = 1,46743—1,46892. Das Öl löst sich in 2—3 und mehr Teilen 70proz. Alkohol. Thymol oder Carvacrol konnte nicht nachgewiesen werden. Säure- und Esterzahl sind nur ganz gering.

Das Öl der halbwelken Blüten hat das spez. Gewicht 0,8665, $[\alpha]_D$ = —7° 30′, n_D^{20} = 1,46892 und löst sich in 20 und mehr Teilen 70proz. Alkohol.

Literatur:

Flückiger, Archiv d. Pharmazie **212**, 488 [1878].
Brandel, Pharm. Rev. **21**, 109 [1903].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, II, 101; **1908**, II, 89; **1909**, II, 78.

Öl von Monarda citriodora

hat das spez. Gewicht 0,9437 bei 20° und enthält bis 80% Phenole, nämlich Carvacrol und Thymohydrochinon, ferner 1,2% Citral und wahrscheinlich Cymol. Bis 17% des phenolfreien Öles sind freie Alkohole und ein angenehm riechender Aldehyd.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, II, 59.
Le Febvre u. Wakeman, Midland Drugg. and Pharm. Rev. **44**, 526 [1910].

Melissenöl

von Melissa officinalis L.

Das Öl des im Beginn der Blüte stehenden Krautes riecht angenehm nach Melisse. Es ist optisch schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,924.

Das Öl des voll aufgeblühten Krautes ist spezifisch leichter, optisch inaktiv und riecht weniger angenehm und deutlich nach Citral und Citronellal.

Literatur nach 1800:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 37; **1895**, II, 58.

Bergmelissenöl

von Melissa Calamintha L. ist eine außerordentlich angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in 10 T. 90proz. Alkohol nicht klar löst. Das spez. Gewicht ist 0,876—0,877, $[\alpha]_D$ = —16° 57′ bis —28° 12′. Die Esterzahl ist 4,5—8,3, nach dem Acetylieren 39.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1901**, I, 62.

Pennyroyalöl oder amerikanisches Poleiöl

von Hedeoma pulegioides Persoon.

Eigenschaften: Das Öl ist dem deutschen Poleiöl von Mentha Pulegium L. sehr ähnlich. Es ist hellgelb, hat süßlichen Minzgeruch und aromatischen Geschmack. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,925 und 0,940, der Winkel der optischen Drehung zwischen +18 und +25°. Das Öl löst sich in 2 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Qualitativ und quantitativ der Hauptbestandteil des Öles ist Pulegon, außerdem enthält das Öl l- und d-Menthon, ein isomeres Keton Hedeomol, sowie 1-Methyl-3-cyclohexanon, ferner Menthol, wenig Phenol, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Isoheptylsäure, Oktyl- und Decylsäure, Salicylsäuremethylester (?) und Ester der Ameisensäure, Essigsäure, Oktyl- und Decylsäure sowie einer bei 83—85° schmelzenden Säure $C_8H_{14}O_4$, l-Limonen und Dipenten, wenig l-Pinen und 2% Sesquiterpenalkohol.

Literatur:

Harris, Pharm. Journ. (London) [III] **17**, 672 [1887].
Kremers, Proc. Amer. Pharm. Assoc. **35**, 546 [1887]; Pharm. Rundschau (New York) **9**, 130 [1891].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 33; **1902**, II, 75.
Habhegger, Amer. Journ. of Pharmacy **65**, 417 [1893].
Barrowcliff, Journ. Chem. Soc. **91**, 875 [1907].

Ysopöl

aus dem Kraut von Hyssopus officinalis L.

Eigenschaften: Das Öl riecht angenehm rainfarnähnlich. Es hat das spez. Gewicht 0,925—0,940 und dreht optisch 17—23° links. Öl aus trockenem Kraut löst sich in 2—6 T. 80 proz. Alkohol unter Paraffinabscheidung. Öl aus blühendem und verblühtem, welkem Kraut, das dem Öl aus trockenem Kraut sehr ähnlich ist, löst sich noch schwerer. Öl aus frischem blühenden Kraut hat das spez. Gewicht 0,925—0,926, $[\alpha]_D = +1$ bis $-2° 6'$.

Zusammensetzung: Die Verseifungszahl des Öles ist 1,4, nach dem Acetylieren aber 45. 6% des Öles aus verblühtem, stark welkem Kraut sind β-Pinen, l-Pinocamphen, ca. 45% Pinocamphon. Außerdem wurden geringe Mengen eines bei 221—222° siedenden angenehm riechenden Alkohols beobachtet.

Literatur:

Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 310 [1842].
Chemist and Druggist **50**, 218 [1897].
Genvresse u. Verrier, Bulletin de la Soc. chim. [III] **27**, 839 [1902]; Chem.-Ztg. **26**, 501 [1902].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, I, 119; **1909**, II, 125.
Jeancard u. Satie, Amer. Parfumer **4**, 84 [1909].

Bohnenkrautöl

aus dem frischen Kraut von Satureja hortensis L.

Eigenschaften: Das Öl riecht kräftig aromatisch und schmeckt beißend scharf. Das Öl ist optisch ganz schwach rechtsdrehend, fast inaktiv und hat das spez. Gewicht 0,900 bis 0,925. Es löst sich in 10 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl besteht zu 38—42% aus Phenol, vor allem Carvacrol, zu 20% aus Cymol und zu 40% aus Terpenen. Öl aus trockenem Kraut enthält nur 30% Phenol.

Literatur:

Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 816 [1882].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 65.

Öl von Satureja montana L.

ist etwas schwerer als das Bohnenkrautöl und schwach linksdrehend und enthält bis zu 65% Phenol, vor allem Carvacrol.

Literatur:

Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 132 [1882].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 65.

Öl von Satureja Thymbra L.

hat das spez. Gewicht 0,905 und ist dem Thymianöl ähnlich. Es enthält ca. 19% Thymol, außerdem Pinen, Cymol, Dipenten und Bornylacetat.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 55.

Öl von Satureja macrostema (Benth.) Briq.

Das blaßgelbe Öl riecht minzartig. Es hat das spez. Gewicht 0,9182, $[\alpha]_D = +6° 51'$, $n_D^{20} = 1{,}46852$, Säurezahl 15,6, Esterzahl 10,3, nach dem Acetylieren 37,9, und löst sich in 3 T. 70 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 99.

Öl von Satureja cuneifolia Tenore.

Das bräunlichgelbe Öl hatte das spez. Gewicht 0,918—0,944, $[\alpha]_D = -1° 50'$ bis $-5° 15'$, $n_D^{20} = 1{,}498$—$1{,}5056$, und löste sich in 3 und mehr Teilen 70 proz. oder in 1 und mehr Teilen 80 proz. Alkohol. Die Öle enthalten 28—50% Carvacrol und wahrscheinlich Cymol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 108.

Dostenöl

aus dem Kraut von Origanum vulgare L.

Eigenschaften: Das Öl riecht aromatisch und schmeckt gewürzig und bitter. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,870—0,910 und der Winkel der optischen Drehung bei —34°.

Zusammensetzung: Die Hauptmenge des Öles soll bei 161° sieden. Sonst weiß man nur, daß es geringe Mengen Stearopten und höchstens 0,1% Phenol enthält.

Literatur:

Kane, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 284 [1839].
Jahns, Archiv d. Pharmazie **216**, 277 [1880].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, I, 49.

Majoranöl

aus dem frischen blühenden Kraut von Origanum Majorana L.

Eigenschaften: Das gelbe oder grünlichgelbe Öl riecht angenehm nach Cardamomen und Majoran und schmeckt mild und gewürzig. Das spez. Gewicht ist 0,89—0,915. Der Winkel der optischen Drehung ist +5° bis +18°, war aber in einem Falle auch schon beinahe 0°. Das Öl löst sich in 2 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl besteht zu 40% aus Terpenen, hauptsächlich Terpinen und Sabinen. Außerdem sind Terpineol und Cineol als Bestandteile des Öles aufgefunden worden. Die Verseifungszahl ist 18—22.

Literatur:

Mulder, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 69 [1839].
Bruylants, Journ. de Pharm. et de Chim. [IV] **30**, 138 [1879].
Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2854 [1882].
Biltz, Inaug.-Diss. Greifswald 1898; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 995 [1899].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1902**, I, 80.
Wallach, Nachr. der Göttinger Akad. der Wissensch., 20. Juli 1907.

Spanisches Hopfenöl.

1. Triester Öl

stammt von Origanum Hirtum Lk.

Eigenschaften: Das erst goldgelbe, dann nachdunkelnde Öl riecht stark und thymianähnlich und schmeckt nachhaltig beißend. Es ist optisch inaktiv oder nur schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,94—0,98. Es löst sich in 3 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: 60—85% des Öles sind Carvacrol und wenig eines zweiten Phenols. Außerdem ist nur noch Cymol nachgewiesen und das Vorhandensein von Terpenen wahrscheinlich gemacht.

2. Spanisches Hopfenöl aus Cypern

stammt vielleicht von Origanum majoranoides Willdenow.

Das goldbraune Öl riecht angenehm thymianähnlich und schmeckt brennend und gleicht sehr dem Triester Öl. Sein spez. Gewicht ist 0,967, $[\alpha]_D = +0° 12'$. Es löst sich klar in 1 und mehr Teilen 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl besteht zu 84% aus Phenol, weit überwiegend Carvacrol; daneben waren noch ca. 0,2% eines Phenols $C_{11}H_{16}O_2$, vielleicht Oxymethoxycymol nachzuweisen. An Kohlenwasserstoffen, welche 8,5% des Öles ausmachten, wurden Cymol nachgewiesen, ferner ein Terpen, das als 1,3-p-Menthadien aufgefaßt wurde, und ein dritter Kohlenwasserstoff, der 2 Mol. HCl aufnimmt. Eine 3,5% des Öles ausmachende nach Campher und Menthol riechende Fraktion hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und schien ein dem Terpineol ähnlicher Terpenalkohol zu sein. In der spurenhaft vorkommenden Säure schien Isobuttersäure vorzuliegen.

Literatur:

Bull. of the Imperial Institut London **4**, 296 [1906].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, I, 100.
Saracomenos, Chemist and Druggist **70**, 365 [1907].
Holmes, Pharm. Journ. **79**, 378 [1907].
Pickles, Journ. Chem. Soc. **93**, 862 [1908].

3. Smyrnaer Öl

von Origanum smyrnaeum L.

Eigenschaften: Das goldgelbe Öl riecht mild, ähnlich wie Linaloeöl, ist linksdrehend, $[\alpha]_D$ = —3 bis —13° und hat das spez. Gewicht 0,915—0,945. Es löst sich in 3 T. 70proz. Alkohol auf.

Zusammensetzung: Es enthält nur 25—60% Carvacrol und wenig eines zweiten Phenols, außerdem l-Linalool, bis 5% Cederncampher $C_{15}H_{26}O$, Cymol und wahrscheinlich ein olefinisches Terpen.

Smyrnaer Öl aus den Blüten der Majorana Onites (L.) Benth. hat das spez. Gewicht 0,9572, $[\alpha]_D$ = —1° 30′ bis —2° 10′, enthält 74% Phenol besonders Carvacrol und löst sich in 2,2 T. 70proz. Alkohol. Von den Nichtphenolen sind 17% α-Pinen, ca. 36% p-Cymol, nur wenig l-Linalool, ca. 15% l-Campher.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 106.

4. Sizilianisches Öl

vielleicht von Origanum creticum.

Eigenschaften: Das Öl ist optisch inaktiv, hat das spez. Gewicht 0,920 und löst sich in 2 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: 48% des Öles destillieren unterhalb 220°. 44% des Öles sind Phenole, hauptsächlich Carvacrol.

Verfälschung: Der Wert eines spanischen Hopfenöls wird durch den Gehalt an Carvacrol bestimmt. Diesen ermittelt man durch Ausschütteln des Öles mit 5proz. Natronlauge. Zusätze von Terpentinöl und anderen billigen Ölen werden auf diese Weise leicht erkannt.

Physiologische Wirkung von spanischem Hopfenöl: Der Hauptbestandteil des Öles, Carvacrol, hat im allgemeinen beim Menschen bei arzneilichen Dosen, außer lokalen Reizerscheinungen auf die Schleimhäute, keine nachteiligen Folgen. Gelegentlich wurden aber Kopfschmerz, Delirien und Lähmungen beobachtet. Große Dosen wirken bei Tieren ohne zentrale Reizung lähmend. Das Öl hat in einem Fall auch an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je 6stündigen Starrkrampf zur Folge gehabt.

Literatur:

Jahns, Archiv d. Pharmazie **215**, 1 [1879].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, I, 44; **1906**, II, 72.
Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **23**, 182 [1895].
Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**, 132 [1904].
Pharmaz. Ztg. **51**, 481, 566 [1906].

Öl von Origanum floribundum Munby

enthält 25% Thymol neben wenig Carvacrol.

Literatur:

Battandier, Journ. de Pharm. et de Chim. [VI] **16**, 536 [1902].

Thymianöl

aus dem Kraut von Thymus vulgaris L.

Eigenschaften: Das schmutzig dunkelrotbraune Öl riecht angenehm nach Thymian und schmeckt scharf und anhaltend. Es ist optisch schwach linksdrehend und hat ein spez. Gewicht zwischen 0,900 und 0,935. Französisches Öl wird nie schwerer als 0,915. Das Öl löst sich in 1—2 T. 80proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Der wichtigste Bestandteil des Öles sind die 20—25, selten bis 42% Phenole, Thymol, Carvacrol und ein drittes, noch unbekanntes Phenol. Außerdem sind aufgefunden worden Borneol, Linalool, Cymol und wenig l-Pinen. Im spanischen Öl findet sich kein Thymol, wohl aber bis 70% Carvacrol.

Verfälschung: Der Wert auch dieses Öles wird vom Phenolgehalt bestimmt. Man ermittelt ihn am einfachsten durch Ausschütteln mit 5proz. Natronlauge.

Literatur nach 1800:

Doveri, Annales de Chim. et de Phys. [III] **20**, 174 [1847].
Lallemand, Journ. de Pharm. et de Chim. [III] **24**, 274 [1853]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **37**, 498 [1853]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 119 [1857]; **102**, 119 [1857].

Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2753 [1880].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 57.
Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 221 [1896].
Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [III] **19**, 1009 [1898].
Rodié, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **1**, 236 [1907].

Quendelöl

von Thymus Serpyllum L.

Eigenschaften: Das farblose oder gelbe Öl riecht angenehm nach Melisse und Thymian. Es hat das spez. Gewicht 0,890—0,920 und dreht die Polarisationsebene des Lichtes 10—21° nach links.

Zusammensetzung: Das Öl besteht in der Hauptsache aus Cymol, daneben findet sich ein d-Terpen, 1% Phenole, Carvacrol, Thymol und ein drittes unbestimmtes Phenol sowie ein Sesquiterpen.

Literatur:

Buri, Archiv d. Pharmazie **212**, 485 [1878].
Jahns, Archiv d. Pharmazie **216**, 277 [1880]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 819 [1882].
Febvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 1290 [1881].

Öl von Thymus capitatus Lk.

Südspanien, riecht kräftig nach Thymian, hat das spez. Gewicht 0,901 und besteht aus 6% Thymol und Carvacrol, ferner aus Pinen, Cymol, Dipenten und Bornylacetat wie das Öl von Satureja Thymbra L.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 56.

Öl von Thymus Mastichina L., Mittelmeer.

Eigenschaften: Das hellgelbe Öl riecht nach Campher und Thymian, hat das spez. Gewicht 0,907—0,945, $[\alpha]_D = -0° 50'$ bis $+4° 40'$, $n_D^{23} = 1,463$ und löst sich in 0,5—1 T. 90 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl besteht aus 7—8% d-α-Pinen, 64—72% Cineol, weniger als 0,1% Phenole, weniger als 0,1% Ketone (?), 4,44—6,47% Ester, wahrscheinlich Linalylacetat, 8,2—14,1% freie Alkohole, ferner etwas freie Essigsäure und Isovaleriansäure.

Literatur:

Doronsoro, Contribucion al estudio de las esencias espanolas. Esencia de mejorana silvestre. Madrid 1910.

Öl von Lycopus virginicus Michx.

hat einen charakteristischen Geruch. Sein spez. Gewicht ist 0,924.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1890**, II, 49.

Pfefferminzöl

aus Mentha piperita.

1. Amerikanisches Öl.

Man unterscheidet Neuyork-Öl von dem weniger fein riechenden, aber leichter löslichem Michigan-Öl.

Eigenschaften: Das Neuyork-Öl hat das spez. Gewicht 0,91—0,92, dreht optisch 25—33° links und löst sich in $^1/_2$ und mehr Teilen 90 proz. Alkohol.

Das Michigan-Öl hat im Durchschnitt etwas niedrigeres spez. Gewicht und etwas geringeres Drehungsvermögen und löst sich in 4—5 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Als charakteristische Bestandteile sind im Neuyork-Öl 40—45% freies und 8—14% verestertes Menthol sowie ca. 12% Menthon enthalten; im Michigan-Öl 44—50% freies und 4—8% verestertes Menthol enthalten. Als Säuren bei der Esterbildung

kommen neben Essigsäure die Isovaleriansäure und eine Säure $C_8H_{12}O_2$ in Betracht. Außerdem sind aber im amerikanischen Pfefferminzöl freie Essigsäure und freie Isovaleriansäure nachgewiesen, ferner ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, Cineol, Amylalkohol, Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, d- und l-Pinen, Phellandren, l-Limonen, Cadinen, Dimethylsulfid.

Das Öl des Dezemberschnittes ist etwas schwerer und bis zu 30% mentholreicher als das Öl des Julischnittes.

2. Englisches Öl, sog. Mitcham Pfefferminzöl,

wird aus einer schwarzen und einer weißen Varietät der Minze gewonnen.

Eigenschaften: Das Öl hat einen besonders angenehmen Geruch und löst sich in 3—5 T. 70proz. Alkohol bei 20°. Sein spez. Gewicht beträgt 0,900—0,910; der Winkel der optischen Drehung —22° bis —33°.

Zusammensetzung: Das Öl enthält 50—60% freies und 3—14% verestertes Menthol sowie 9—12% Menthon. Als esterbildende Säuren kommen auch hier Essigsäure und Isovaleriansäure in Betracht. Außerdem sind an Bestandteilen des Öles noch Phellandren nachgewiesen und die Gegenwart von Pinen, Limonen und Cadinen wahrscheinlich gemacht. Das Öl der weißen und schwarzen Minze unterscheidet sich, wenn auch etwas unsicher, in seiner Zusammensetzung. Während vom Öl der weißen Varietät 24% unter 200° sieden, macht die entsprechende Fraktion bei der schwarzen Minze nur 5% aus.

3. Andere Pfefferminzöle.

Ein besonders mentholreiches Öl mit 65—85% Menthol und dementsprechend niedrigerem spez. Gewicht und höherem Drehungsvermögen, das auch schon bei +17 bis +28° erstarrte, stammt aus Japan. Im japanischen Öl ist auch Δ'-Menthenon und l-Limonen aufgefunden worden.

Javanisches Pfefferminzöl stammt von Mentha arvensis var. javanica. Es hat das spez. Gewicht 0,998 und ist optisch schwach rechtsdrehend. Die Säurezahl ist 70, die Esterzahl 50. Der Gesamtmentholgehalt beträgt 48,2%. Das Öl löst sich in 1,5 T. 70proz. Alkohol.

Als die besten Pfefferminzöle gelten das sächsische und das schlesische aus Gnadenfrei mit 46,5—61% Menthol, davon 5,7—8,2% verestert, und 15,7% Menthon.

Im französischen Öl mit dem spez. Gewicht 0,9156—0,9210 und $[\alpha]_D$ = —13° 4′ bis —17° 6′ sind 13—15% Menthylacetat, 50—55% Gesamtmenthol, 6,4% Menthon, 6% Isovaleraldehyd, ferner Isoamylalkohol, l-Pinen, Δ^3-p-Menthen (?) und Cineol nachgewiesen worden.

Ungarisches Öl steht dem amerikanischen sehr nahe.

Sonstige Pfefferminzöle aus Thüringen, Böhmen, Rußland, Italien, Chile, Réunion zeigen keine besonders bemerkenswerten Eigentümlichkeiten.

Ob das Öl einer im Jordantal wild wachsenden Pflanze, das 9° 40′ rechts drehte und das spez. Gewicht 0,932 hatte, auch insgesamt nur 12,9% Menthol, davon 5,6% verestert, enthielt, als Pfefferminzöl angesprochen werden darf, erscheint sehr fraglich.

Beurteilung: Der Wert des Öles ist wesentlich vom Menthol- und Menthongehalt des Öles bedingt. Den Gehalt an Estermenthol erhält man, wie üblich, in der Verseifungszahl. Zur Ermittlung des Gesamtmenthols acetyliert man das verseifte Öl und verseift es noch einmal mit alkoholischer Normalnatronlauge. Verbraucht man auf s Gramm acetyliertes Öl a ccm Normalnatronlauge, so ist der Gesamtmentholgehalt $P = \frac{a \cdot 15{,}6}{s - a \cdot 0{,}042}$. Zur Bestimmung des Menthons reduziert man es erst mit metallischem Natrium in kochender alkoholischer Lösung zu Menthol und bestimmt dann dieses wie oben.

Literatur nach 1800:

Dumas, Liebigs Annales de Chim. et de Phys. **50**, 232 [1832].
Blanchet u. Sell, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 293 [1836].
Walter, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 248 [1839].
Oppenheim, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 350 [1861]; **130**, 176 [1864].
Flückiger, Pharm. Journ. (London) [III] **1**, 682 [1871]; **2**, 321 [1871].
Jehn, Archiv d. Pharmazie **203**, 29 [1873]; **205**, 326 [1874].
Beckett u. Wright, Journ. Chem. Soc. **1876**, I, 3.
Flückiger u. Power, Pharm. Journ. (London) [III] **11**, 220 [1880]; Archiv d. Pharmazie **218**, 222 [1881].

Kennedy, Proc. of the Texas State Pharm. Assoc. **1888**, 37.
Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 157 [1888].
Ihl, Chem.-Ztg. **13**, 264 [1889].
Polenske, Pharm. Ztg. **35**, 547 [1890].
Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 726.
Andrees u. Andreef, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 609 [1892].
Halsey, Proc. Wisconsin Pharm. Assoc. **1893**, 90.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 35; **1894**, I, 42; II, 75; **1896**, I, 50; II, 61; **1902**, I, 80; II, 72; **1905**, I, 66; II, 56; **1908**, II, 103; **1910**, II, 79.
Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (New York) **12**, 157 [1894]; Archiv d. Pharmazie **232**, 639 [1894].
Gerock, Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen **23**, 314 [1896].
Umney, Pharm. Journ. (London) **56**, 123 [1896]; **57**, 103 [1896].
Charabot, Bulletin de la Soc. chim. [III] **19**, 117 [1898].
Charabot u. Hébert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 390 [1901]; **134**, 1228 [1902]; Bulletin de la Soc. chim. [III] **27**, 204, 914 [1902].
Zay, Staz. sperim. agrar. ital. **35**, 816 [1903].
P. van der Wielen, Pharm. Weekblad **41**, 1081 [1904].
Umney u. Bennett, Chemist and Druggist **66**, 945 [1905].
Carthaus, Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indië **1906**, 45. Batavia 1907.
Belle, Journ. de la Parfumerie et Savonnerie **20**, 80 [1907].
Kremers, Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 205—239.
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1908**, II, 23; **1909**, I, 40; **1910**, I, 65.
Thoms, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **20**, 424 [1910]; Apoth.-Ztg. **26**, 686 [1911].
Irk, Kisérletügyi Közlemények **13**, 4 [1910].
Murayama, Yakuga Kuzasshi **37**, 141 [1910]; Journ. de Pharm. et de Chim. [VII] **1**, 549 [1910].

Krauseminzöl

aus Mentha viridis L.

1. Amerikanisches Öl.

Eigenschaften: Das nach Pfefferminz und Poleiöl riechende Krauseminzöl des Handels hat das spez. Gewicht 0,920—0,940 und dreht 36—48° nach links. Es löst sich in 1 T. 90proz. Alkohol. Ein besonders sorgfältig destilliertes Öl war spezifisch schwerer und roch nur deutlich nach Carvon.

Zusammensetzung: Geruchsträger soll das Acetat des Dihydrocuminalkohols sein. Als wichtigster Bestandteil des Öles ist l-Carvon anzusehen. Es macht bis 56% des Öles aus. Daneben sind noch veresterte Buttersäure, l-Limonen, l-Phellandren und l-Pinen und als wahrscheinlicher Bestandteil auch d-Pinen nachgewiesen worden.

Das englische Öl ist dem amerikanischen sehr ähnlich; nur der Winkel der optischen Drehung wächst bis —50°.

2. Russisches Öl.

Eigenschaften: Das Öl hat einen faden Geruch, niedriges spez. Gewicht, 0,883—0,887, und dreht optisch 23—25° nach links. $n_D^{20} = 1{,}47078—1{,}47088$. Es löst sich in 2—3 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl enthält nur 5—10% l-Carvon. 50—60% des Öles sind l-Linalool, 20% Cineol und l-Limonen. Die Verseifungszahl ist 15,1—25,9.

3. Deutsches Öl

aus Thüringen stammt von Mentha crispa L., ist aber praktisch bedeutungslos.

Ungarisches Öl enthält 61—72% l-Carvon.

Literatur:

Kane, Journ. f. prakt. Chemie **15**, 163 [1838]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 286 [1839].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **25**, 1 [1872].
Flückiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 473 [1876].
Beyer, Archiv d. Pharmazie **221**, 283 [1883].
Trimble, Amer. Journ. of Pharmacy **57**, 484 [1885].
Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 156 [1888].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 23; **1896**, I, 45; **1897**, I, 49; **1898**, I, 28; **1909**, I, 55.

Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 727.
Kremers u. Schreiner, Pharm. Rev. **14**, 244 [1896].
Henderson, Pharm. Journ. **79**, 506 [1907].
Elze, Chem.-Ztg. **34**, 1175 [1910].

Wasserminzöl

von Mentha aquatica L. ist ein gelbgrünes, optisch schwach negatives Öl vom spez. Gewicht 0,880. Es riecht poleiartig.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 55.

Feldminzöl

von Mentha arvensis L. ist gleichfalls optisch schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,857.

Das blaßgelbe Öl von Mentha arvensis var. glabrata, Gray, riecht und schmeckt pfefferminzartig. Das Öl löst sich in $^1/_2$ T. 90 proz. Alkohol, hat das spez. Gewicht 0,9267, $[\alpha]_D = +16^\circ 27'$ und enthält ca. 13,5% freien, ca. 4% veresterten Alkohol.

Literatur:
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 853.
Rabak, The Midland Drugg. and Pharm. Rev. **43**, 5 [1909].

Öl von Mentha silvestris L., Cypern.

Eigenschaften: Das citronengelbe Öl riecht schwach aromatisch, hat das spez. Gewicht 0,9701, $[\alpha]_D = +31^\circ 30'$, $n_D^{20} = 1{,}49544$, Säurezahl 2,4, Esterzahl 20,9, nach dem Acetylieren 171,4, und löst sich in 3 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl enthält ca. 40% Pelegon, außerdem etwas Menthol und ein Phenol, wahrscheinlich Carvacrol.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, I, 124.

Canadisches Minzöl

von Mentha canadensis L.

Eigenschaften: Das rötlichgelbe Öl riecht stark nach Polei. Sein spez. Gewicht ist 0,943 bei 15°, der Winkel der optischen Drehung $+16^\circ 11'$ bis $+20^\circ 32'$. Es löst sich in 2 T. 70 proz. Alkohol auf.

Zusammensetzung: Außer Pulegon enthält das Öl wahrscheinlich kleine Mengen Thymol oder Carvacrol.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 45.
Gage, Pharm. Rev. **16**, 412 [1898].

Bergamottminzöl

von Mentha citrata Ehrh. Florida. Das Öl hat das spez. Gewicht 0,8826—0,8895, ist optisch schwach negativ und löst sich in 2 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol. Das Öl des frischen, jungen Krautes enthält 11% Linalylacetat; im Öl gefrorener Blätter wurden 39% Linalylaceat ermittelt.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 98.

Poleiöl

aus Mentha Pulegium L. Spanien, Südfrankreich, Algier.

Eigenschaften: Das gelbe bis rötlichgelbe Öl riecht stark aromatisch. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,930 und 0,960. Der Winkel der optischen Drehung ist +17 bis +23°. Der

Drehungswinkel des sizilianischen Öles steigt bis +35°. Das Öl löst sich in 2 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: ca. 80% des Öles sind Pulegon, 5% sieden unter 212°.

Literatur:

Beckmann u. Pleißner, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **262**, 1 [1891].
Umney u. Bennett, Pharm. Journ. (London) **75**, 861 [1905].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 104.

Russisches Poleiöl,

das von Pulegium micranthum Claus stammt, gleicht dem vorigen außerordentlich und enthält wohl auch Pulegon als Hauptbestandteil.

Literatur:

Butlerow, Jahresber. d. Chemie **1854**, 594.

Öl von Perilla nankinensis Decne, Labiate Japan.

Das dünnflüssige, blaßgelbe bis grünliche Öl riecht heuartig, hat das spez. Gewicht 0,9265, $[\alpha]_D = -90°$, $n_D^{20} = 1,498$, und löst sich in 0,3 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol. 50% des Öles ist ein sehr stark linksdrehender Dihydrocuminaldehyd 1-Methylal-4-isopropenyl-hexen-1 vom spez. Gewicht 0,9685, der mit neutralem Natriumsulfit abgeschieden werden konnte.

Ein Öl aus sog. „falschem Campherholz“ bestand zu 75% aus demselben Aldehyd in seiner rechtsdrehenden Modifikation.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 136.
Semmler u. Zaar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 52 [1911].

Öl von Thymbra spicata L., Labiate Griechenland.

Das gelbliche Öl besteht zu ca. 66% aus Carvacrol. Es hat das spez. Gewicht 0,946, war optisch inaktiv und löste sich in 3,5 T. 70 proz. Alkohol. $n_D^{20} = 1,50675$.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig. **1910**, II, 137.

Patschuliöl

aus Pogostemon Patchouli Pellet. Straits Settlements, hauptsächlich in Deutschland destilliert.

Eigenschaften: Das gelblich- oder grünlichbraune Öl ist dickflüssig, scheidet manchmal auch Krystalle aus und hat einen äußerst intensiven, anhaftenden Geruch. Das spez. Gewicht ist 0,970—0,995, $[\alpha]_D = -50°$ bis $-68°$. Das Öl löst sich in 1 T. 90 proz. Alkohol. Importierte Öle sind bisweilen leichter als die in Europa destillierten Öle und haben einen kleineren Drehungswinkel. Auch sind sie dann schwerer löslich.

Zusammensetzung: Über 50% des Öles sind Patschulialkohol $C_{15}H_{26}O$, 40—50% sind Sesquiterpene, vor allem Cadinen. Der charakteristische Geruch aber rührt von den ca. 3% anderen Bestandteilen des Öles her, von denen bis jetzt aufgefunden sind: Benzaldehyd, Zimtaldehyd, ein höherer Alkohol der Fettreihe, ein Keton, 2 Basen. Die Verseifungszahl beträgt 8—12.

Literatur:

Gal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **68**, 406 [1869]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 374 [1869].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 3 [1864].
Montgolfier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **84**, 88 [1877].
Pasekkis, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **17**, 415 [1879]; Pharm. Journ. (London) [III] **11**, 813 [1881].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 81 [1887]; **279**, 394 [1894].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, I, 25; II, 24; **1890**, II, 36.
Holmes, Pharm. Journ. (London) **56**, 222 [1896].
Soden u. Rojahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3345 [1904].
De Jong, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **24**, 309 [1905].
De Jong, Zeitschrift Teysmannia **1906**, Nr. 6. **1909**.
Holmes, Pharm. Journ. **80**, 349 [1907].

Dilemöl

von Pogostemon comosus Miq. Das Öl riecht angenehm nach Patschuli, ist ähnlich wie dies gelbgrün und dickflüssig und hat das spez. Gewicht 0,96. Es siedet von 250—300° und ist optisch linksdrehend.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1888**, II, 42.
Verslag omtrent den Staat vans' Lands Plantentuin te Buitenzorg **1893**, 55; **1894**, 43.
Holmes, Pharm. Journ. (London) **56**, 223 [1896].

Basilicumöl

von Ocimum Basilicum L.

Eigenschaften: Französisches und deutsches Öl ist gelblich und hat einen esdragonähnlichen, durchdringenden Geruch. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,9038 und 0,930, der Winkel der optischen Drehung zwischen —6 und —22°. Réunionöl ist schwerer, bis 0,987, und dreht 7—12° rechts. Auch hat es einen Camphernebengeruch und löst sich erst in 7 T. 80 proz. Alkohol, während sich die beiden anderen Öle in 2 T., allerdings unter Paraffinabscheidung, lösen.

Öl aus Ocimum minimum L. stimmt in den Konstanten mit dem handelsüblichen Basilicumöl überein, enthält aber 14% Eugenol und wohl auch Linalool.

Zusammensetzung: Hauptbestandteile des französischen und deutschen Öles sind Methylchavicol und Linalool. Methylchavicol machte in einem Öl 24% aus. Daneben wurden noch Eugenol, Cineol und das olefinische Terpen Ocimen aufgefunden. Im Réunionöl sind bis 68% Methylchavicol neben d-Pinen, Cineol und d-Campher, sowie einer bei 65° schmelzenden Verbindung.

In dem Öle einer großblätterigen Varietät von Ocimum Basilicum auf Java, das optisch 22—36° nach links drehte und das spez. Gewicht 0,890—0,940 bei 26° hatte, wurden 30—46% Eugenol und ca. 30% Ocimen nachgewiesen. In einem javanischen Basilicumöl aus Ocimum basilicum L. var. „selasih hidjan“ mit dem spez. Gewicht 0,962 fand sich Cineol und Methylchavicol.

Literatur:

Bonastre, Journ. de Pharm. et de Chim. [II] **17**, 647 [1831].
Dumas u. Peligot, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 75 [1835].
Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **32**, 419 [1893].
Dupont u. Guerlain, Bulletin de la Soc. chim. [III] **19**, 151 [1896]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **24**, 300 [1897].
Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 176 [1897].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 19.
Van Romburgh, Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam, **1909**, 15.
Camus, Berichte der Firma Roure-Bertrand fils Grasse **1910**, II, 23.

Öl von Ocimum viride Willd., trop. Westafrika.

Eigenschaften: Das orangegelbe bis braune Öl der Blätter riecht aromatisch thymianähnlich und schmeckt gewürzhaft brennend. Es hat das spez. Gewicht 0,9115—0,9338 und ist optisch inaktiv oder schwach rechtsdrehend. $n_D^{20} = 1{,}50418$. In 90 proz. Alkohol löst es sich in jedem Verhältnis.

Zusammensetzung: An Bestandteilen dürfte das Öl enthalten 32—52% Thymol, 40% Alkohole, 2% Ester, im übrigen ein optisch ganz schwach positives Terpen oder Terpengemisch von starkem Brechungsvermögen und citronenähnlichem Geruch, das die Dichte 0,8456 hat und zwischen 160 und 166° siedet.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 12; **1911**, II, 66.
Goulding u. Pelly, Proc. Chem. Soc. **24**, 63 [1908]; Bull. Imperial Institut **6**, 209 [1908].

Öl von Basilicum canum alias Ocimum canum Sims., Mayotta.

Ein bereits als „entcamphert“ bezeichnetes Öl enthielt immer noch ziemlich viel d-Campher. Es hatte das spez. Gewicht 0,9204 bei 15°, drehte optisch 40° rechts und löste sich in 0,6 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol. Es siedete in der Hauptsache zwischen 165 und 238°.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, I, 124.

Öl einer unbekannten Basilicumart der Insel Mayotta.

Das hellgelbe, angenehm esdragonartig riechende Öl hatte das spez. Gewicht 0,9607 und drehte optisch 15° links. Seine Hauptmenge siedete von 245—255°. Außer 37% Eugenol enthielt es einen ketonartigen Bestandteil.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, I, 123.

Öl von Ocimum sanktum L., Philippinen.

Das grüne Öl der Blätter riecht süß und anisartig, ist optisch inaktiv, hat das spez. Gewicht 0,952, $n_D^{30} = 1{,}507$, und enthält beträchtliche Mengen Methylchavicol.

Literatur:
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **5**, A., 261 [1910].

Öl von Mosla japonica Maxim., Japan.

enthält 44% Thymol, nach neuerer Untersuchung 50% Carvacrol und wahrscheinlich auch Cymol. Es ist braunrot gefärbt und optisch linksdrehend.

Literatur:
Shimoyama, Apoth.-Ztg. **7**, 439 [1892].
Murayama, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan, Nov. **1909**.

Öl von Cunila mariana L., Nordamerika.

enthält 40% Phenol, wahrscheinlich Thymol. Es ist rötlichgelb gefärbt und hat das spez. Gewicht 0,915.

Literatur:
Millemann, Amer. Journ. of Pharmacy **38**, 495 [1866].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 44.

Öl von Bystropogon origanifolius l'Hérit., Canar. Inseln.

Eigenschaften: Das hellgelbe Öl riecht nach Polei, hat das spez. Gewicht 0,9248 und ist optisch schwach rechtsdrehend. Es löst sich in 2,5 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Die Hauptbestandteile des Öles sind Pulegon und Menthon. Daneben wurde nur wenig l-Limonen nachgewiesen. Die Verseifungszahl ist 11, nach dem Acetylieren 54.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1902**, II, 87.

Öl von Hyptis spicata (Poit.) Briq., Florida.

Die hellgelbe Flüssigkeit riecht schwach nach Minze, hat das spez. Gewicht 0,915, dreht optisch 27° 35′ nach links und ist unlöslich in 10 T. 80 proz. Alkohol. Säure- und Esterzahl sind sehr klein.

Als Hauptbestandteil des Öles von Hyptis suaveolens Poit. wurde Menthol ermittelt.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, I, 99; **1908**, II, 60.
Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4**, A., 130 [1909].

Öl von Lophantus anisatus Forst.

riecht angenehm nach Anis und Honig. Es ist optisch schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,943 bei 20°.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1898**, I, 58.

Öl von Pycnananthemum incanum Michx., Nordamerika

ist rötlich gefärbt und riecht stark aromatisch. Es löst sich in 2 T. 70 proz. Alkohol klar auf und hat das spez. Gewicht 0,935.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, II, 45.

Öl von Pycnanthemum lanceolatum Pursh.

Eigenschaften: Das Öl riecht genau wie amerikanisches Poleiöl, hat das spez. Gewicht 0,914—0,935 bei 20° und dreht optisch ganz schwach links bis 11° rechts.

Zusammensetzung: 7—9% des Öles sind Carvacrol, der Hauptbestandteil der übrigen 91—93% ist Pulegon.

Literatur:

Barker, Amer. Journ. of Pharmacy **66**, 65 [1894].
Correll, Pharm. Rev. **14**, 32 [1896].
Alden, Pharm. Rev. **16**, 414 [1898].

Öl von Meriandra Benghalensis Benth., Labiate Erithrea.

Das Öl der Blätter hat das spez. Gewicht 0,946—0,953, $[\alpha]_D = -0° 30'$ bis $-2° 5'$, $n_D^{20} = 1{,}471-1{,}4755$. Die Säurezahl ist 1,0—5,6, die Esterzahl 9,3—14,8, das Öl war löslich in 2 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol. In der Kältemischung schied es viel d-Campher aus.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 106.

Öl von Micromeria Chamissonis Greene, Labiate.

Das Öl des lufttrockenen Krautes ist schwach gelblichbraun und riecht angenehm aromatisch, etwas pfefferminzähnlich. Das spez. Gewicht ist 0,9244 bei 20°, $[\alpha]_D = -22° 48'$. In 10 T. 70 proz. Alkohol löst sich das Öl nicht vollständig. Eine gegen Ende der Destillation übergehende halbfeste Substanz war Palmitinsäure.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 89.

Öl aus der Rinde von Chione glabra.

Eigenschaften: Das blaßgelbe Öl riecht aromatisch und schwach fäkalartig und erstarrt bei —20° zu einer Masse nadelförmiger Krystalle.

Zusammensetzung: Das Öl siedet in der Hauptsache bei 34 mm und 160°. Hauptbestandteil ist o-Oxyacetophenon, daneben eine bei 82° schmelzende Verbindung und Spuren stickstoffhaltiger Verbindungen.

Literatur:

Paul u. Cownley, Pharm. Journ. (London) **61**, 51 [1898].
Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **75**, 66 [1899].

Hollunderblütenöl

aus den Blüten von Sambucus nigra L.

Eigenschaften: Das Öl ist eine bei gewöhnlicher Temperatur meist wachsartige, hellgelbe bis gelbgrüne Masse, welche stark nach Hollunderblüten riecht.

Zusammensetzung: Der Geruchsträger ist unbekannt. Nachgewiesen ist ein Terpen und Paraffin.

Literatur:

Eliason, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **9**, I, 246 [1824].
Winckler, Pharm. Centralbl. **1837**, 781; Repertorium f. d. Pharmazie **73**, 35 [1841].
Müller, Archiv d. Pharmazie **95**, 153 [1846].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].

Öl aus den Blättern von Nuanua (Nelitris Gärtn., Rubiacee), Samoa.

Das gelbgrüne Öl riecht nach Ambra, hat, je nachdem es mit Dampf oder Wasser destilliert wurde, das spez. Gewicht 0,9025 und 0,937, $[\alpha]_D = +9° 30'$ und $-10° 10'$, $n_D^{20} = 1{,}48490$ und 1,50142, Säurezahl 2,2 und 11,0, Esterzahl 7,4 und 11,0 und löst sich in 8 und 12 T. 90 proz. Alkohol mit geringer Paraffinabscheidung.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 145.

Öl von Morinda citrifolia L., Rubiacee.

Das gelbliche Öl hat das spez. Gewicht 0,927 bei 13° und hat Paraffin ausgeschieden. Das Öl enthält ca. 90% Säuren, von denen Capronsäure und Caprylsäure nachgewiesen sind. Außerdem sind Äthyl- und wahrscheinlich auch Methylester sowie Ester fuselartig riechender Alkohole in ihm enthalten.

Literatur:

Lohmann, Report Gov. Botan. Gardens, Buitenzorg **1896**. S. 59.
Van Romburgh, Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam **1909**, 17.

Kaffeeöl.

Das Öl der gerösteten Kaffeebohnen ist braun gefärbt und riecht nach Kaffee. Es hat das spez. Gewicht 1,0844 und siedet zwischen 150—230° unter Zersetzung. Es enthält bis 42% Valeriansäure, Spuren Essigsäure, viel Furfuralkohol mit wenig Furfurol. Geruchsträger ist ca. 1% einer Verbindung Kp_{13} 93° mit 9,71% Stickstoff.

Literatur:

Erdmann. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1846, 1855 [1902]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 233.

Baldrianöl

aus dem Wurzelstock der Valeriana officinalis L.

Eigenschaften: Das ziemlich dünnflüssige Öl hat gelbgrüne bis bräunlichgelbe Farbe und einen durchdringenden eigentümlichen Geruch. Das spez. Gewicht der deutschen, holländischen, französischen, englischen und nordamerikanischen Öle liegt meist zwischen 0,93 und 0,96. Baldrianöl aus den französischen Vogesen und Ardennen hat das spez. Gewicht 0,875—0,900. Der Winkel der optischen Drehung liegt zwischen —8° und —13°.

Zusammensetzung: Das Öl hat die Säurezahl 20—50 und die Esterzahl 80—100. Die Esterzahl ist in erster Linie von fast 10% Bornylester der Baldriansäure neben je 1% Bornylester der Ameisen-, Essig- und Buttersäure veranlaßt. An freien Säuren ist ebenfalls die Baldriansäure nachgewiesen. Außerdem l-Camphen, l-Pinen, ein Sesquiterpen, ein bei 132° schmelzender Alkohol $C_{10}H_{20}O_2$, ein Alkohol $C_{15}H_{26}O$ und ein wohl auch alkoholisches hochsiedendes blaues Öl. Unsicher ist die Gegenwart von Terpineol.

Veränderung: Bei langem Aufbewahren nimmt das Öl an Säuregehalt zu und fängt widerlich zu riechen an. Auch wird es dunkelbraun und dickflüssig und bringt freies Borneol zur Abscheidung.

Mexikanisches Baldrianöl stammt von Valeriana mexicana D. C. und besteht zu 90% aus Baldriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$. Es riecht widerlich, ist ölig und hat das spez. Gewicht 0,945.

Literatur nach 1800:

Trommsdorff, Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie **18**, I, 3 [1809]; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **24**, I, 134 [1832]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 176 [1833]; **10**, 213 [1834].
Ettling, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 40 [1834].
Gerhardt u. Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [III] **1**, 60 [1841].
Rochleder, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 1 [1842].
Gerhardt, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 29 [1843].
Pierlot, Annales de Chim. et de Phys. [III] **14**, 295 [1845]; **56**, 291 [1859].
Flückiger, Archiv d. Pharmazie **209**, 204 [1876].

Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 452 [1878].
Gerock, Journ. d. Pharmazie f. Elsaß-Lothringen **19**, 82 [1892].
Oliviero, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 1096 [1893]; Bulletin de la Soc. chim. [III] **11**, 150 [1894]; **13**, 917 [1895].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, I, 47.

Kessowurzelöl

aus der sehr ölreichen Wurzel der Valeriana officinalis L. var. angustifolia Miq.

Eigenschaften: Das Öl riecht nach Baldrianöl, ist linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,990—0,996.

Zusammensetzung: Das hohe spez. Gewicht des Öles ist durch Kessylacetat $C_{14}H_{23}O_2 \cdot COCH_3$ verursacht. Im übrigen gleicht das Öl auch in der Zusammensetzung sehr dem Baldrianöl. Nachgewiesen sind an Bestandteilen: l-Pinen, l-Camphen, ein Sesquiterpen, Terpineol, der Bornylester der Essigsäure und Isovaleriansäure, ein hochsiedendes blaues Öl.

Literatur:

Bertram u. Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **228**, 483 [1890].
Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [II] **49**, 18 [1894].

Speiköl

aus der Wurzel von Valeriana celtica L. riecht nach römischer Kamille und Patschuli, hat das spez. Gewicht 0,967 und siedet von 250—300°.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, II, 36.

Öl von Nardostachys Jatamansi D. L., Japan.

Das grünlichgelbe, angenehm riechende Öl des Kausho-ko genannten Wurzelstocks hat das spez. Gewicht 0,9536—0,9748 und dreht die Ebene des polarisierten Lichts 11° 30′ bis 19° 5′ nach links. $n_D^8 = 1,571$. Die Verseifungszahl ist 45,7, nach dem Acetylieren 66,42. Abgetrennt wurde ein bei 250—254° siedendes Sesquiterpen.

Literatur:

Kemp, Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica **2**, 237.
Asahina, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1907**, 355.

Hundefenchelöl

aus der ganzen Eupatorium foeniculaceum Willd.

Das hellgefärbte Öl riecht nach Pfeffer, ist 17° 50′ optisch rechtsdrehend, hat das spez. Gewicht 0,935 und enthält große Mengen Phellandren.

Öl von Eupatorium Capillifolium ist dem Hundefenchelöl in jeder Beziehung sehr ähnlich.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, I, 70; **1904**, I, 99.

Ayapanaöl

aus den Blättern von Eupatorium triplinerve Vohl.

Eigenschaften: Das optisch schwach rechts drehende Öl hat das spez. Gewicht 0,966 bis 0,981 und löst sich in 1,5—4,2 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Unter 12 mm Druck sieden 8% des Öles von 55—116°, 80% von 116—119°, 12% von 119—123°. Der Hauptbestandteil des Öles ist neben einem Sesquiterpen der Dimethyläther des Thymohydrochinons.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1907**, I, 14; **1908**, I, 14.
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 509 [1908].

Öl von Ageratum conycoides, Java

ist linksdrehend, hat das spez. Gewicht 1,015 bei 27,5° und siedet bei ca. 260°.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1898**, I, 57.

Öl von Solidago odora Aiton

riecht stark aromatisch, aber nicht sehr angenehm. Das spez. Gewicht ist 0,963.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, II, 40.

Öl von Solidago canadensis L.

Eigenschaften: Das hellgelbe Öl der frischen blühenden Kräuter hat einen sehr angenehmen, süßlichen Geruch. Das spez. Gewicht ist 0,859, $[\alpha]_D = -11° 10'$.

Zusammensetzung: Das Öl ähnelt den Fichtennadelölen. Hauptbestandteile sind 85% Terpene, vor allem Pinen, daneben wenig Phellandren, Dipenten und vielleicht auch Limonen. Außerdem sind 9,2% Borneol, darunter 3,4% als Acetat und Cadinen, nachgewiesen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1891**, II, 40; **1894**, I, 57; **1897**, I, 53.

Öl von Solidago nemoralis Aiton

ist hellolivengrün, riecht eigenartig cypressenähnlich, hat das spez. Gewicht 0,88 und dreht optisch 23° links. Die Esterzahl ist klein, nur 14,4 vor, 38,8 nach dem Acetylieren. Das Öl löst sich erst in 7 und mehr Teilen 95 proz. Alkohol.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1906**, I, 65.

Öl von Erigeron canadensis L.

Eigenschaften: Das dünnflüssige Öl des frischen Krautes ist farblos bis hellgelb, riecht aromatisch kümmelähnlich und anhaftend und hat einen stechenden Geschmack. Das spez. Gewicht ist 0,850—0,870, der Winkel der optischen Drehung +52° bis +67°. Das Öl aus trockenem Kraut zeigt noch etwas stärkeres Drehungsvermögen.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil des Öles ist d-Limonen. Außerdem ist Terpineol und 0,77% Aldehyd nachgewiesen. Die Esterzahl ist 108. Im Öl aus trockenem Kraut sind nur noch 0,44% Aldehyd. Seine Esterzahl vor dem Acetylieren ist 52, nachher 86.

Literatur:

Vigier u. Cloez, Journ. de Pharm. et de Chim. [V] **4**, 236 [1881].
Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2854 [1882].
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 292 [1885].
Power, Pharm. Rundschau (New York) **5**, 201 [1887].
Meißner, Amer. Journ. of Pharmacy **65**, 420 [1893].
Kremers, Pharm. Rundschau (New York) **13**, 137 [1895].

Öl von Erigeron hieracifolia

hat das spez. Gewicht 0,8244—0,8412 und ist nur schwach optisch positiv. Es löst sich nicht immer in Alkohol.

Literatur:

Kebler u. Pancoast, Amer. Journ. of Pharmacy **75**, 216 [1903].

Öl von Tagetes potula L., Composite, Mexiko.

Das Öl der frischen Blütenköpfe mit dem Hüllkelch ist goldgelb und riecht kräftig aromatisch. Es hat das spez. Gewicht 0,8856, $[\alpha]_D = -5° 35'$, $n_D^{20} = 1,49714$, Säurezahl 2,0, Esterzahl 18,7, nach dem Acetylieren 74,3, und löst sich in ca. 6 T. 90 proz. Alkohol mit Opalescenz. Das Öl der lufttrockenen Blütenköpfchen war diesem sehr ähnlich.

Das Öl der lufttrockenen Stengel und Blätter hatte das spez. Gewicht 0,9034, $[\alpha]_D = +1° 15'$, $n_D^{20} = 1,49938$, Säurezahl 14, Esterzahl 12,4, und löste sich nicht klar in 10 T. 90 proz. Alkohol. Aus den Verseifungslaugen wurde Palmitinsäure isoliert.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 147; **1909**, I, 85; **1910**, I, 102.

Öl von Blumea balsamifera D. C., Südostasien,

eine gelblichweiße, krystallinische Masse, ist fast reines l-Borneol.

Literatur:

Plowman, Pharm. Journ. (London) [III] **4**, 710 [1874].
Flückiger, Pharm. Journ. (London) [III] **4**, 829 [1874].
Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia **1879**, 518.
Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 158.
Holmes, Pharm. Journ. (London) [III] **21**, 1150 [1891].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, I, 74.

Öl von Blumea lacera D. C.,

ein hellgelbes, nach Campher riechendes Öl vom spez. Gewicht 0,9144 bei 26,7°. Der optische Drehungswinkel beträgt —66°.

Öl von Helichrysum Stoechas D. C.

besteht zu 75% aus Terpenen, in der Hauptsache wahrscheinlich Pinen. In Spanien gilt es als Mittel gegen Blasen- und Nierenleiden.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 54.

Öl von Helichrysum angustifolium Sweet.

Das optisch schwach rechtsdrehende gelbbraune bis olivengrüne Öl hat das spez. Gewicht 0,900—0,918, $n_D^{20} = 1,4745—1,4821$. Es löst sich in 6—7 Teilen 85 proz. Alkohol, bisweilen erst in 9 Teilen 90 proz. Alkohol. Aus seiner anfangs klaren Lösung in 90 proz. Alkohol scheidet es bald Paraffin ab. Die Säurezahl ist 14, die Esterzahl 61—134.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 80; **1909**, I, 51; **1911**, II, 48.

Alantöl

aus der Wurzel von Inula Helenium L.

Eigenschaften: Alantöl ist eine krystallinische, mit Öl durchtränkte Masse.

Zusammensetzung: Hauptbestandteil ist das bei 76° schmelzende Alantolacton neben wenig Isoalantolacton, Alantsäure und Alantol.

Literatur:

Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [II] **72**, 163 [1839]; [III] **12**, 188 [1844].
Kallen, Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1506 [1873].
Kallen, Inaug.-Diss. Rostock 1895.
Bredt u. Porth, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **285**, 349 [1895].
Archiv d. Pharmazie **239**, 201 [1901].

Öl von Inula viscosa Desf.

Das dunkelbraune, dickflüssige Öl vom spez. Gewicht 1,006 bei 25° besteht im wesentlichen aus Paraffin und flüssigen Fettsäuren (Säurezahl 165) und riecht nicht angenehm.

Das hellbraune Öl von Inula viscosa Ait. Algier riecht nach Ysop und Eucalyptusöl. Es hat das spez. Gewicht 0,9436, $[\alpha]_D = -24°$ und löst sich in 1 und mehr Teilen 80proz. Alkohol unter Paraffinabscheidung. Ca. 70% des Öles sind wohl Cineol.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 80.
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1911**, I, 23.

Öl von Inula graveolens L.

Das braune, grünlich fluorescierende Öl hat das spez. Gewicht 0,9754 und dreht optisch 36° 40′ nach links. Die Säurezahl ist klein, die Esterzahl vor dem Acetylieren 161, nachher 239. Das Öl löst sich in 3—3,5 und mehr Teilen 70proz. Alkohol unter Paraffinabscheidung.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 83.

Öl von Osmitopsis arteriscoides.

Das dünnflüssige, gelblichgrüne Öl vom spez. Gewicht 0,931 riecht nicht angenehm. 67% des Öles sieden zwischen 178 und 188°, 33% zwischen 188 und 208°. Als Bestandteile sind unter anderem wahrscheinlich Campher und Cineol anzusehen.

Literatur:
Gorup-Besanez, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 214 [1854].

Santolinaöl.

Das dunkelbraune Öl aus Santolina Chamaecyparissus L., Composite Turin, roch ähnlich wie Rainfarn, hatte das spez. Gewicht 0,9065, $n_D^{20} = 1,50040$, Säurezahl 6,6, Esterzahl 16,4, nach dem Acetylieren 74,2. Das Öl löste sich in $^1/_2$ T. und mehr 90proz. Alkohol unter Paraffinabscheidung.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 107.

Öl von Ambrosia artemisifolia L.

Das Öl des frischen, blühenden Krautes ist tiefgrün gefärbt. Es hat das spez. Gewicht 0,870 und ist optisch 26° linksdrehend. Es riecht nicht unangenehm aromatisch.

Das Öl des frischen, jungen, nichtblühenden Krautes ist wenig schwerer und optisch fast inaktiv.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 73; **1904**, I, 99.

Römisch Kamillenöl

aus den trockenen Blumenköpfen der Anthemis nobilis L.

Eigenschaften: Das anfangs hellbraune, dann aber grün bis braungelb werdende Öl riecht angenehm und schmeckt brennend. Es ist schwach rechtsdrehend bis +3° und hat das spez. Gewicht 0,905—0,915. Es löst sich nicht in 6—10 T. 70proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Das Öl reagiert schwach sauer und hat die Verseifungszahl 250 bis 300. Außer freier Angelicasäure und wahrscheinlich auch Tiglinsäure sind nach älteren Untersuchungen noch deren Amylester und der Angelicasäureisobutylester nachgewiesen. Wahrscheinlich ist auch die Gegenwart des Butylisobuttersäureesters und eines Metakrylsäureesters. Daneben sind noch 4% Methyläthylpropylalkohol und ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ sowie wenig Kohlenwasserstoffe ermittelt worden. Das Vorhandensein paraffinischer Bestandteile wird vermutet.

Blaise hat nach der Verseifung keine Tiglinsäure gefunden, sondern nur Angelicasäure, Isobuttersäure und viel polymerisierte Metakrylsäure, auch keinen Isobutylalkohol, sondern normalen Butylalkohol sowie Isoamylalkohol, Hexylalkohol und Anthemol.

Literatur nach 1800:

Gerhardt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **26**, 225 [1848]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 235 [1848].
Demarçay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 360 [1873].
Fittig u. Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1195 [1876]; **10**, 513 [1877].
Fittig u. Köbig, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 79, 81, 92 [1879].
Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia **1879**, 384.
Naudin, Bulletin de la Soc. chim. [II] **41**, 483 [1884].
Van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 219 [1886]; **6**, 150 [1887].
Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [III] **29**, 327 [1903].
Henderson, Pharm. Journ. **81**, 683 [1908].

Öl von Anthemis Cotula L.

Das rötlich gefärbte Öl der frischen Pflanze hat das spez. Gewicht 0,858 bei 26°. Es schmeckt bitter und scheidet beim Abkühlen Krystalle einer bei 58° schmelzenden Säure ab, die auch als Ester im Öl vorkommt.

Literatur:

Hurd, Amer. Journ. of Pharmacy **57**, 376 [1885].

Schafgarbenöl

aus den frischen Blüten der Achillea millefolium.

Eigenschaften: Das Öl ist dunkelblau und riecht kräftig nach Campher. Das spez. Gewicht ist 0,905—0,925.

Zusammensetzung: 86% des Öles sieden zwischen 170 und 235°, 50% des Öles machen eine Verbindung $C_{10}H_{20}$ aus; ein wichtiger Bestandteil ist Cineol, außerdem sind kleine Mengen eines Aldehyds nachgewiesen.

Das Öl des frischen Krautes ist ebenfalls tiefblau und hat das spez. Gewicht 0,876. Seine Esterzahl ist 37,7, nach dem Acetylieren 74, was ca. 20% Gesamtalkohol entspricht.

Das Wurzelöl ist fast farblos, schmeckt unangenehm und riecht nach Baldrian. Es sind im Öl Spuren von Schwefelverbindungen und im Destillationswasser Essigsäure vorhanden.

Literatur:

Bley, Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharmazie **16**, II, 96, 247 [1828].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 55.
Aubert, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 778 [1902].
Sievers, Pharm. Rev. **25**, 215 [1907].

Edelschafgarbenöl

aus dem trockenen Kraut von Achillea nobilis L.

Riecht kräftig nach Campher und schmeckt bitterlich gewürzig. Das spez. Gewicht beträgt 0,970.

Das Öl des blühenden Krautes ist etwas leichter, optisch linksdrehend und enthält 13,1% freien Alkohol $C_{10}H_{18}O$, darunter Borneol, 18,2% Ester der Ameisensäure, Essigsäure und Caprinsäure, ferner Camphen und ein Phenol.

Literatur:

Bley, Archiv d. Pharmazie **52**, 124 [1835].
Echtermeyer, Archiv d. Pharmazie **243**, 238 [1905].

Ivaöl

aus Achillea moschata L. Das von blühendem Kraut stammende Öl ist grün- bis dunkelblau und riecht und schmeckt kräftig aromatisch. Es hat das spez. Gewicht 0,932—0,934 und siedet zwischen 170—260°. An Bestandteilen ist bis jetzt nur Cineol nachgewiesen.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 27.

Öl von Achillea coronopifolia Willd., Spanien.

Das tiefblaue, dünnflüssige Öl vom spez. Gewicht 0,924 riecht kräftig nach Rainfarn.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1893**, I, 64.

Öl von Achillea ageratum L.

Das Öl der blühenden Pflanze hat das spez. Gewicht 0,849 bei 24°. Ein Teil siedet von 165—170°, der andere von der empirischen Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O_3$ von 180—182°.

Literatur:

De Luca, Annales de Chim. et de Phys. [V] **4**, 132 [1875].

Öl von Chrysanthemum japonicum Thbg.

Das Öl der grünen Blätter ist grünlich gefärbt, riecht nach Kamille und Pfefferminz und löst sich in 10 T. 90 proz. Alkohol. Es hat das spez. Gewicht 0,932, scheidet bei —15° Paraffin ab und siedet von 160° ab. $n_D^{18} = 1,4931$. Die Verseifungszahl ist nur 8,6.

Literatur:

Bulletin de la Soc. chim. [III] **23**, 216 [1900].

Öl von Chrysanthemum sinense var. japonicum.

Das gelbbraune Öl liefert beim Ausfrieren ca. 15% i-Campher. Das zurückbleibende Öl hat das spez. Gewicht 0,9394, $[\alpha]_D = -12° 4'$, und enthält neben i-Campher im Niedrigsiedenden l-Camphen.

Literatur:

Keimatsu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1909**, Nr. 326, 1.

Kamillenöl

aus den trockenen Blüten der Matricaria Chamomilla L.

Eigenschaften: Das Öl ist dickflüssig, vom spez. Gewicht 0,930—0,940, bei 0° ziemlich fest. Frisch destilliert dunkelblau, wird es an der Luft und im Licht grün und braun. Es riecht kräftig und schmeckt bitter. Mit 90 proz. Alkohol gibt es nur eine trübe Mischung.

Zusammensetzung: 4,5% des Öles sieden unter Zersetzung zwischen 105 und 180°, 8,3% von 180—250°, 42% von 250—295°, 45% über 295°. Die Verseifungszahl ist 45. Außer hochsiedendem blauen Öl und einem bei 53—54° schmelzenden Paraffin ist nur noch Caprinsäure als wahrscheinlicher Bestandteil des Öles ermittelt worden.

Verfälschung: Ein bisweilen beobachteter Zusatz von Cedernholzöl läßt das Öl auch bei 0° noch flüssig sein. Zusatz von Schafgarbenöl macht sich durch den Geruch kenntlich.

Literatur nach 1800:

Zeller, Buchners Repertorium f. d. Pharmazie **25**, 467 [1827].
Steer, Buchners Repertorium f. d. Pharmazie **61**, 85 [1837].
Bornträger, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **49**, 243 [1844].
Bizio, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **43**, II, 292 [1861].
Mößmer, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 262 [1861].
Piesse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **57**, 1016 [1863].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Kachler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 36 [1871].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, I, 13.
Jama, Apoth.-Ztg. **24**, 585 [1909].

Mutterkrautöl

aus der frischen, blühenden Matricaria Parthenium L.

Es ist ein gelbes bis dunkelgrünes Öl vom spez. Gewicht 0,908—0,960 und enthält außer einem Terpen den in ihm zuerst aufgefundenen l-Campher und l-Borneol. Die Verseifungszahl ist 131.

Literatur:
Chautard, Journ. de Pharm. et de Chim. [III] **44**, 13 [1843].
Dessaignes u. Chautard, Journ. f. prakt. Chemie **45**, 45 [1848].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 71.

Öl von Matricaria discoidea D. C.

Das dunkelbraune Öl hat das spez. Gewicht 0,9175 bei 30°. Es enthält ein Paraffin vom Schmelzp. 58—61° und löst sich auch in 90 proz. Alkohol nicht klar. Die Säurezahl ist 18,7, die Esterzahl 77,5. Das Öl steht im Geruch zwischen gewöhnlichem und Römisch-Kamillenöl.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 106.

Rainfarnöl

aus frischem, blühendem Kraut von Tanacetum vulgare L. Nordamerika, Europa.

Eigenschaften: Das gelbe Öl, das sich an der Luft und im Lichte bräunt, hat das spez. Gewicht 0,925—0,940 und dreht optisch 30—45° nach rechts. Öl aus trockenem Kraut ist etwas schwerer. Amerikanisches Öl löst sich klar in 3 T. 70 proz. Alkohol, deutsches Öl liefert keine klare Lösung. Englisches Öl ist optisch linksdrehend, riecht nach Campher und Rosmarin und scheidet bei 0° auch Campher aus.

Zusammensetzung: Das amerikanische und deutsche Öl enthalten als Hauptbestandteil Thujon, außerdem l-Campher, Borneol, wahrscheinlich auch Thujylalkohol und ein bei 160° siedendes Terpen.

Physiologische Wirkung: Rainfarnöl ist außerordentlich giftig.

Literatur:
Persoz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **13**, 436 [1841].
Vohl, Archiv d. Pharmazie **124**, 16 [1853].
Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 449 [1878].
Peyraud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 525 [1887].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3343 [1892].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1895**, II, 35.

Balsamkrautöl

aus frischem, blühendem Tanacetum balsamita L.

Das Öl riecht angenehm nach Rainfarn, hat das spez. Gewicht 0,943—0,949 und dreht optisch 43° 40′ bis 53° 48′ nach links. Es löst sich in 1—2 T. 90 proz. Alkohol, doch wird die Lösung bei weiterem Alkoholzusatz trübe. Das Öl siedet zwischen 207 und 283°. Seine Verseifungszahl ist 21.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1897**, II, 66.

Öl von Tanacetum boreale Fisch.

Das Öl aus dem halbtrockenen Kraut hat das spez. Gewicht 0,9218 und dreht optisch 48° rechts. Es ist gelblich gefärbt und riecht kräftig nach Thujon. Es löst sich in ca. 8 T. 70 proz. Alkohol, scheidet dabei aber Paraffin ab.

Das Öl aus frischem Kraut ist schwerer, 0,96, dickflüssig, grünbraun und löst sich erst in 80 proz. Alkohol. Die Säurezahl dieses Öles ist 30,47, die Esterzahl 40,55.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1904**, II, 101; **1905**, II, 66.

Kikuöl

aus Pyrethrum indicum Cass. Japan.

Das Öl der Blätter ist farblos, hat das spez. Gewicht 0,885, siedet zwischen 165 und 175° und riecht nach Campher.

Das Öl der Blüten duftet in dem unter 180° siedenden Anteil angenehm, riecht aber in dem über 180° übergehenden nach Campher.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1887**, I, 37; **1888**, I, 46.

Beifußöl

aus der Wurzel von Artemsia vulgaris L., ist eine grünlichgelbe krystalline Masse von Butterkonsistenz mit widerlichem, bitterem, anfangs brennendem, dann kühlendem Geschmack.

Das Öl des Krautes hat das spez. Gewicht 0,903 und enthält Cineol.

Literatur:

Bretz u. Elieson, Taschenbuch f. Chemiker u. Apotheker **1826**, 61.
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. 1899. S. 861.

Yomugiöl

ist ein Öl japanischer Herkunft und stammt nach allerdings auch bestrittenen Angaben von Artemisia vulgaris L., also der Stammpflanze des Beifußöles, ab.

Das hellgrüne Öl enthält Cineol und vielleicht auch Thujon, hat das spez. Gewicht 0,910 bis 0,913 und ist optisch linksdrehend. Die Säurezahl ist noch nicht 2, die Esterzahl 16—30.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1903**, II, 81; **1904**, I, 97.

Esdragonöl

aus dem blühenden Kraut von Artemisia Dracunculus L.

Eigenschaften: Das farblose bis hellgrüne Öl hat das spez. Gewicht 0,900—0,982 und ist optisch schwach rechtsdrehend. $n_D^{15} = 1,51645$. Es riecht nach Anis, schmeckt aber nicht süß. Es löst sich in 10 T. 50 proz. Alkohol, bisweilen auch erst in 4 und mehr Teilen 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: 60—75% des Öles sind Methylchavicol, 15—20% sind Terpene, darunter ein dem Ocimen und ein dem Phellandren ähnliches Terpen, 0,4—0,5% ist p-Methoxyzimtaldehyd, die Verseifungszahl ist 30.

Literatur:

Laurent, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 313 [1842].
Gerhardt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **19**, 489 [1844]; Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 401 [1844].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 17.
Grimaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 1089 [1893].
Daufresne, Thèse de Paris 1907; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 875 [1907].
Daufresne u. Flament, Bulletin de la Soc. chim. [IV] **3**, 656 [1908].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1910**, II, 43.

Wurmsamenöl

aus den noch geschlossenen Blütenknospen von Artemisia maritima L. Var. Stechmanni.

Eigenschaften: Das gelbe Öl ist optisch schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,915—0,940. Es riecht nach Cineol mit einem angenehmen Nebengeruch.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil ist Cineol. Daneben enthält es ein Terpen von ähnlichem Siedepunkt wie Cineol oder Cymol und eine höher siedende, sauerstoffreichere, optisch linksdrehende Verbindung.

Literatur:

Völckel, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 110 [1841]; **87**, 312 [1853]; **89**, 358 [1854].
Hirzel, Jahresber. d. Chemie **1854**, 591; **1855**, 655.
Kraut u. Wahlforß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 293 [1864].
Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 680 [1872].
Faust u. Homeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1429 [1874].
Wallach u. Braß, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 291 [1884].
Hell u. Stürcke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1970 [1884].

Wermutöl

aus dem frischen Kraut von Artemisia Absinthium L.

Eigenschaften: Das dickflüssige, anfangs dunkelbraune, bald aber dunkelgrün, auch blau werdende Öl ist optisch schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,925—0,955. Es riecht wenig angenehm und schmeckt bitter und kratzend. Es löst sich in 2—4 T. 80 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Der Hauptbestandteil ist Thujon. Thujylalkohol kommt frei und als Ester der Essigsäure, Isovaleriansäure und Palmitinsäure vor. Außerdem sind noch Phellandren, Cadinen und hochsiedendes blaues Öl ermittelt. Die Gegenwart von Pinen steht nicht ganz sicher.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß das Öl der wildwachsenden Artemisia 5—9% Ester und 72—76% freien Alkohol enthält, das der angesäten Pflanze aber 35,6% Ester, dagegen nur 12,3% freien Alkohol.

Verfälschung: Zusatz von Terpentinöl wird leicht daran erkannt, daß die ersten 10% Destillat sich in 2 T. 80 proz. Alkohol nicht mehr klar lösen.

Literatur nach 1800:

Leblanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **21**, 379 [1845].
Cahours, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **25**, 725 [1847].
Schwanert, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 110 [1863].
Gladstone, Journ. Chem. Soc. **17**, 1 [1864].
Beilstein u. Kupfer, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 290 [1873].
Wright, Pharm. Journ. (London) [III] **5**, 233 [1874].
Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 156 [1888].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3350 [1892]; **27**, 895 [1894].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1894**, II, 51; **1897**, I, 51.
Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 93 [1895].
Berichte der Firma Roure-Bertrand fils, Grasse **1906**, I, 36.

Öl von Artemisia gallica Willd.

scheint campherhaltig zu sein.

Literatur:

Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **100**, 804 [1885].

Öl von Artemisia Barrelieri Bess.

Das kräftig und angenehm riechende Öl der blühenden Pflanze besteht fast nur aus Thujon. Es hat das spez. Gewicht 0,923 und siedet von 180—210°.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 53; **1894**, II, 51.

Öl von Artemisia herba alba Asso (Algier).

Eigenschaften: Das gelbgrüne Öl des frischen, nichtblühenden Krautes hat das spez. Gewicht 0,9456 und dreht optisch 15° 38′ nach links. Es löst sich in 2—2,5 T. 70 proz. Alkohol.

Zusammensetzung: Neben 31% Ester der Caprin- und Caprylsäure enthält das Öl 12,65% freien Alkohol, außerdem l-Camphen, Cineol und Campher.

Literatur:

Grimal, Bulletin de la Soc. chim. [III] **32**, 694 [1904].

Öl von Artemisia Herba-alba var. densiflora Bois. (Chieh-Öl).

Das bräunlichgelbe Öl riecht deutlich nach Thujon und Salbei. Spez. Gewicht 0,8994 bis 0,9192, $[\alpha]_D = -5° 20'$ bis $+14° 15'$, $n_D^{20} = 1{,}45611—1{,}46684$, Säurezahl 1,5—4,6, Esterzahl 11,0—35,0, nach dem Acetylieren 40,7—163. Das Öl löst sich in 1,8—2,6 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol unter Paraffinabscheidung.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1909**, I, 100; II, 18.

Öl von Artemisia frigida Willd., Süd-Dakota.

Das grünliche Öl der frischen Pflanze riecht nach Cineol. Die Esterzahl ist 32. Das optisch linksdrehende Öl hat das spez. Gewicht 0,927 bei 22°.

Literatur für dieses Öl und für die wenig charakteristisch von ihm unterschiedenen Öle von Artemisia leudoviciana Nutt. und A. caudata Michx., Süd-Dakota:
Rabak, Pharm. Rev. **23**, 128 [1905].

Öl von Artemisia variabilis Ten., Reggio, Cal.

Das braune Öl riecht nach Petitgrainöl. Es hat das spez. Gewicht 0,9115 und dreht optisch 9° 20′ links. Es scheint sehr terpen- und sesquiterpenreich zu sein und löst sich selbst in abs. Alkohol nur sehr unvollkommen. Die Säurezahl ist nur 1,7, die Verseifungszahl vor dem Acetylieren 15,5, nachher 49,1.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1902**, I, 79.

Öl von Artemisia annua L., Deutschland.

Das Öl des grünen Krautes ist optisch schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,8912. Es ist citronengelb, riecht angenehm nach Basilicum und löst sich in 1—1,5 T. 80proz. Alkohol. Bei Zusatz von mehr Alkohol scheidet sich Paraffin ab. Die Säurezahl ist 3,8, die Esterzahl vor dem Acetylieren 19,2, nachher 44,5.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1905**, I, 86.

Öl von Artemisia coerulescens L., Mittelmeer.

Das Destillat bildet bei Zimmertemperatur eine bräunliche, mit Krystallen vom Schmelzp. 108° durchsetzte, butterartige Masse, die erst zwischen 35 und 40° zu einer hellbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Das spez. Gewicht ist 0,9179 bei 40°, $[\alpha]_D = -5° 50'$, die Säurezahl 11,3, die Esterzahl 42. Das Öl löst sich erst in 90proz. Alkohol unter Abscheidung von fester Substanz.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig **1911**,, II, 103.

Öl von Artemisia arborescens L., Sassari.

Das dunkelblaue Öl kam im Geruch den französischen Wermutölen gleich. Es hatte das spez. Gewicht 0,9458, Säurezahl 9,8, Esterzahl 19,5 und löste sich in ca. 10 T. 80proz. Alkohol.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 145.

Öl von Artemisia lavandulaefolia, Java

hatte das spez. Gewicht 0,924 bei 26° und drehte optisch 7° 32′ links. Beim Abkühlen wurde das Öl infolge Abscheidung eines Körpers der Mol.-Formel $C_{12}H_{14}O_2$ größtenteils fest.

Literatur:
Jaarb. van het Depart. van Landbouw in Nederl. Indie **1907**, 66.

Öl von Artemisia indica (?), östl. Java.

Das hellbraune Öl der trockenen Blätter hatte das spez. Gewicht 0,949 bei 26° und drehte optisch 57° 2′ rechts. Die Verseifungszahl war 99, nach dem Acetylieren 228, was einem Gehalt von 75,6% Thujylalkohol entspricht.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, II, 146.

Öl von Artemisia biennis Willd., Nordamerika.

Das Öl des beinahe verblühten und welken Krautes ist dunkelbraunrot und riecht und schmeckt süßlich. Es hat das spez. Gewicht 0,893 bei 25°, $[\alpha]_D = +4,39°$, $n_D^{30} = 1,518$. Außer ca. 6% verestertem und ca. 11% freiem Alkohol enthält das Öl wahrscheinlich Methylchavicol. In 4 T. 95 proz. Alkohol löst es sich nur mit Trübung.

Literatur:
Rabak, Midland Drugg. and Pharm. Rev. **45**, 283 [1911].

Öl aus Artemisia cana Pursh (?), westl. Nordamerika.

Das Öl hat das spez. Gewicht 0,9405, $[\alpha]_D = -19,09°$, $n_D^{20} = 1,4702$, Säurezahl 4, Verseifungszahl 23, nach dem Acetylieren 112, und enthält wenigstens 44,5% l-Campher.

Literatur:
Whittelsey, Wallach-Festschrift. Göttingen **1909**, 668.

Öl von Artemisia serrata Nutt., Nordamerika.

Das Öl der frischen blühenden Pflanzen ist rötlichbraun und schmeckt außerordentlich bitter. Es hat das spez. Gewicht 0,913 bei 25°, $[\alpha]_D = +6,8°$, $n_D^{20} = 1,460$, und löst sich in ½ T. 80 proz. Alkohol. Außer 3,5% verestertem und ca. 9% freiem Alkohol enthält das Öl wahrscheinlich Thujon.

Literatur:
Rabak, Midland Drugg. and Pharm. Rev. **45**, 283 [1911].

Alpenbeifußöl

aus dem trockenen Kraut der Artemisia glacialis L.

Das Öl riecht kräftig aromatisch, hat das spez. Gewicht 0,964 bei 20° und siedet zwischen 195 und 310°. Infolge seines hohen Gehaltes an einer bei 16° schmelzenden Fettsäure wird es bei 0° butterartig.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 43.

Feuerkrautöl

von Erechthites hieracifolia Raf., Nordamerika.

Das von 175—310° siedende Öl hat das spez. Gewicht 0,838—0,855 und ist optisch schwach positiv oder negativ. Sein Hauptbestandteil ist ein Terpen, aber auch alle anderen Bestandteile sollen lediglich Polymerisationsprodukte desselben sein.

Literatur:
Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2854 [1882].
Todd, Amer. Journ. of Pharmacy **59**, 312 [1887].
Power, Pharm. Rundschau (New York) **5**, 201 [1887].

Pestwurzöl

aus der frischen Wurzel von Petasites officinalis Moench ist schwach rechtsdrehend und hat das spez. Gewicht 0,944. In 90 proz. Alkohol löst es sich nicht klar.

Literatur:
Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle. **1899**. S. 899.

Arnicaöl

von Arnica montana L.

1. Wurzelöl

aus den frisch getrockneten Wurzeln.

Eigenschaften: Das anfangs hellgelbe, aber nachdunkelnde Öl ist optisch schwach linksdrehend und hat das spez. Gewicht 0,990—1,00. Es richt nach Rettich und schmeckt auch scharf.

Zusammensetzung: Das Öl siedet von 214—263°. Ca. 80% des Öles sind der Dimethyläther des Thymohydrochinons, ca. 20% Isobutylphlorol, dessen Methyläther gleichfalls, wenn auch in geringen Mengen, zugegen ist. Außerdem wurden ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Siedep. 176—180°, ein bei 69° schmelzender Körper und eine schwefelhaltige Verbindung isoliert. In ganz geringer Menge wurde auch einmal Ameisensäure und eine Säure von der Zusammensetzung der Baldriansäure oder Angelicasäure gefunden.

2. Blütenöl.

Das Öl der Arnicablüten ist rötlichgelb bis braun und hat das spez. Gewicht 0,8977 bis 0,906. Es riecht und schmeckt stark aromatisch und erstarrt oft schon bei mittlerer Temperatur, offenbar infolge seines Gehaltes an Fettsäuren und Paraffin. Die Säurezahl ist 75,1, die Esterzahl 20.

Literatur:

Walz, Neues Jahrb. d. Pharmazie **15**, 329 [1861].
Siegel, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 345 [1873].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, II, 5; **1891**, II, 4.
Börner, Inaug.-Diss. Erlangen 1892.
Kondakow, Journ. f. prakt. Chemie [II] **79**, 505 [1909].

Costuswurzelöl

aus den Wurzeln der Saussurea Lappa Clarke, Himalaja.

Das dickflüssige, hellgelbe Öl, das erst nach Alant, dann nach Veilchen riecht, hat das spez. Gewicht 0,982—0,987 und dreht 15—16° nach rechts. Es fängt erst bei 275° zu sieden an, bis 315° gehen ca. 50% des Öles über; dann tritt völlige Zersetzung ein.

Literatur:

Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. 1891. S. 481.
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1892**, I, 41; **1896**, I, 42.

Eberwurzöl

aus der Wurzel von Carlina acaulis L.

Der Hauptbestandteil des narkotisch riechenden Öles vom spez. Gewicht 1,030 bei 18° ist das Carlinaoxyd $C_{13}H_{10}O$, ca. 12% des Öles sind Carlinen; außerdem ist Palmitinsäure nachgewiesen. Das Öl beginnt erst bei 265° zu sieden.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1889**, I, 44.
Semmler, Chem.-Ztg. **13**, 1158 [1889].
Gadamer u. Amenomiya, Archiv d. Pharmazie **241**, 22 [1903].
Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 726 [1906].
Semmler u. Ascher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2355 [1909].

Chlorocodonwurzelöl.

Bei der Wasserdampfdestillation der Wurzel der Asklepiadacee Chlorocodon Whiteii Hook. fils oder C. ecornuta N. E. Br. wurde neben einer geringen Menge eines braunen Öles ein bei 41—42° schmelzender Körper, der cumarinartig roch und als p-Methoxysalicylaldehyd erkannt wurde, erhalten.

Literatur:

Goulding u. Pelly, Proc. Chem. Soc. **24**, 62 [1908].
Friedländer, Monatshefte f. Chemie **30**, 879 [1909].
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, II, 28.

Sphäranthusöl

aus Spharanthus indicus L.

Das Öl des frischen Krautes ist dickflüssig, tief dunkelrot und im Wasser ziemlich löslich.

Literatur:

Dymock, Pharm. Journ. (London) [III] **14**, 985 [1884].

Öl von Apocynum androsaemifolium L., Apocynacee, Nordamerika.

Das blaßgelbe Öl besitzt einen starken anhaftenden Geruch. Es hat das spez. Gewicht 0,948 und ist schwach rechtsdrehend. Es siedet von 130—250°, gibt eine starke Furfurolreaktion und enthält Acetovanillin.

Literatur:
Moore, Journ. Chem. Soc. **95**, 734 [1909].

Öl von Buddleia perfoliata H. B. K., Mexiko.

Das hellgelbe Öl hat einen eigentümlichen angenehmen Geruch und enthält außer ganz geringen Mengen Ester eine kleine Menge Fettaldehyde. Es hat das spez. Gewicht 0,8862, $[\alpha]_D = +25°$ und löst sich mit geringer Trübung in 4—5 T. 90 proz. Alkohol.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1908**, I, 124.

Quipitaholzöl

aus einem in Venezuela als Quipitaholz bezeichneten, ziemlich hellen, sehr dichten, aber nicht besonders harten Holze.

Das hellgelbe Öl, das nach Terpentin riecht, hat das spez. Gewicht 0,934 und dreht optisch 34° 31′ nach links. Die Verseifungszahl vor dem Acetylieren ist 2,9, nachher 40,2.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1896**, II, 75.

Condurangorindenöl.

Das aus dem ätherischen Extrakt der Rinde durch Wasserdampfdestillation gewonnene Öl ist gelb gefärbt und riecht intensiv, nicht unangenehm aromatisch, aber etwas stechend. Das spez. Gewicht ist 0,974 bei 18°, der Winkel der optischen Drehung +6,7°. Mit 3 proz. Natronlauge wird ein Gemisch höherer Fettsäuren isoliert, das etwa 30% des Öles ausmacht.

Literatur:
Kubler, Archiv d. Pharmazie **246**, 658 [1908].

Karambusiöl

aus der Rinde der Warburgia Stuhlmanni Engl., Winteranacee.

Das dicke gelbrote Öl riecht wie Sandelöl und hat das spez. Gewicht 0,9864, $[\alpha]_D^{20} = -41,2°$, $n_D^{20} = 1,51269$. Die Verseifungszahl ist 11,2, nach dem Acetylieren 11,5. Das Öl löst sich in 1 T. 90 proz. Alkohol. Neben alkoholischen enthält es auch aldehydische Bestandteile.

Literatur:
Lenz, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **20**, 351 [1910].

Öl aus den Früchten von Pelea madagascaria Baill. (?).

Das gelbe Öl hat das spez. Gewicht 0,9553, $[\alpha]_D = +32° 22'$, $n_D^{20} = 1,5147$, und löst sich in ca. 4 T. 80 proz. Alkohol. Das Öl enthält wenig Alkohol und größere Mengen Anisaldehyd.

Literatur:
Heckel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **152**, 565 [1911].

Balanöl, Java.

Das braune Öl eines kleinen, als Wurmmittel benutzten Strauches mit grünen Blüten riecht intensiv etwas an Pommeranzenöl erinnernd, hat das spez. Gewicht 0,904, $n_D^{20} = 1,477$, die Säurezahl 13,0, Esterzahl 70,5 und löst sich in 1/2 und mehr Teilen 90 proz. Alkohol. Das Öl enthält Aldehyde, die mit $NaHSO_3$ feste Verbindungen liefern.

Literatur:
Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1911**, I, 124.

Sog. Falsches Campherholzöl

wurde aus einem Holze unbekannter botanischer Herkunft destilliert. Es hat das spez. Gewicht 0,9580. $[\alpha]_D = +98° 10'$, $n_D^{20} = 1,49695$, und löst sich in 2,5 und mehr Teilen 70 proz. Alkohol. 75% des Öles ist die rechtsdrehende Modifikation des Aldehyds, welcher auch im Öl von Perilla nankinensis aufgefunden worden ist, und Myrtenal. Außerdem sind noch d-Limonen und Cineol nachgewiesen worden.

Literatur:

Berichte der Firma Schimmel & Co., Leipzig, **1910**, II, 136.
Semmler u. Zaar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 815 [1911].

Kopalöl.

Manilakopalöl hat das spez. Gewicht 0,840—0,857 und siedet von 165—170°.

Kauribuschkopalöl, Neuseeland, ist leichtbeweglich, hellgelb, riecht angenehm aromatisch und löst sich leicht. Es hat das spez. Gewicht 0,835—0,868 und enthält wahrscheinlich Pinen und Limonen. Es siedet größtenteils zwischen 150 und 160°. Säurezahl und Verseifungszahl sind sehr klein, Jodzahl ist 289.

Angolakopalöl hat das spez. Gewicht 0,853 und siedet von 140—160°.

Kamerunkopalöl, eine hellgelbe Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,830, siedet von 145—155°.

Das citronengelbe Öl von Agathis alba Lam., Manila riecht angenehm, hat das spez. Gewicht 0,840 bei 15° bis 0,865 bei 30°. $[\alpha]_D^{30} = -26° 55'$, $n_D^{30} = 1,4648$, und siedet in der Hauptsache von 155—165°. Nachgewiesen ist α-Pinen.

Trocken mit Dampf destilliertes Öl enthält d-Limonen, d-α-Pinen, β-Pinen, Camphen, Dipenten (?).

Literatur:

Wallach, Liebigs Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 308 [1892].
Tschirch, Archiv d. Pharmazie **239**, 145, 561 [1901]; **240**, 202 [1902].
Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 202 [1902].
Schmoelling, Chem.-Ztg. **29**, 955 [1905].
Rackwitz, Archiv d. Pharmazie **245**, 420, 424 [1907].
Richmond, Philippine Journ. of Sc. **5**, A., 185 [1910].
Brooks, Philippine Journ. of Sc. **5**, A., 185 [1910].

Gardeniaöl.

Das durch Maceration gewonnene Öl ist gelblich gefärbt und hat ein eigentümliches Aroma. Es hat das spez. Gewicht 1,009 bei 20,5°, $[\alpha]_D = 1,47°$, und siedet unter 12—15 mm Druck bei 84—150°. Sein Hauptbestandteil ist Benzylacetat. Daneben enthält es Methylphenylcarbinolacetat, Terpineol, Linalool, Linalylacetat, Anthranilsäuremethylester, wahrscheinlich auch geringe Mengen freie Benzoesäure.

Literatur:

Parone, Bull. Chim. Farm. **41**, 489 [1902].

Gouftöl, Algier.

Das Destillat der ganzen Pflanze ist ein hellgelbes Öl, das nach Terpentin und Mastix riecht. Es hat das spez. Gewicht 0,8720 bei 9,5°, dreht optisch 15° 20′ links und siedet bei ca. 170°. Es besteht aus Pinen und sehr wenig Geraniol. Die Säurezahl ist unbedeutend, die Esterzahl 14, nach dem Acetylieren 42.

Literatur:

Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [III] **31**, 478 [1904].

Scheihöl, Algier.

Das Destillat der ganzen Pflanze ist braunrot und riecht nach Absinth. Es hat das spez. Gewicht 0,954 bei 9,5° und siedet bei 175—200°. Es enthält 15% Phenole, in der Hauptsache den Pyrogalloldimethyläther, im übrigen schien es aus Thujon und Thujyl zu bestehen.

Literatur:

Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [III] **31**, 478 [1904].

Darwiniaöle.

Das Öl der Darwinia fascicularis Rudge ist dunkel gefärbt, hat das spez. Gewicht 0,915 bei 19° bis 0,923 und dreht optisch schwach rechts. $n_D^{20} = 1,4720$. Es löst sich in 2 T. 90proz. Alkohol und besteht zu 57—65% aus Geranylacetat neben 13% freiem Alkohol.

Das hell gefärbte Öl der Darwinia taxifolia A. Cunn. hat das spez. Gewicht 0,8734 bei 21° und ist optisch schwach linksdrehend. Außer l-Pinen enthält es 7,9% eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$, vielleicht Linalool. Die Verseifungszahl ist 14—16.

Literatur:

Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. W. **33**, 163 [1899].

Öl von Amorpha fruticosa L., Galagee.

Das Öl der Blätter ist hellfarbig und schmeckt bitter. $n_D^{17,5} = 1,50036—1,50083$. Es besteht aus einem nicht näher charakterisierten Terpen, aus Cadinen und einem zweiten Sesquiterpen.

Literatur:

Pavesi, Estrato dall' Annuario della Soc. Chim. di Milano **11**, 3 [1904].

Öl von Pittosporum undulatum Vent., südöstl. Australien,

hat das spez. Gewicht 0,8165 und dreht optisch 74° rechts.

Es enthält 4% d-Pinen, 75% Limonen, einen Alkohol (?), Siedep. 200—225°, ein inaktives Sesquiterpen, Phenolspuren, Palmitinsäure, Salicylsäure, Ester der Valeriansäure, Ameisensäure und andere Säuren.

Literatur:

Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **89**, 1083 [1906].

Leptospermumöl.

Das Öl der Leptospermum scoparium (Manuka) hat das spez. Gewicht 0,916 und siedet in der Hauptsache bei 260°. Bei —17° wird das Öl fest.

Das Öl der Leptospermum Liversidgei hat das spez. Gewicht 0,8895, dreht optisch 9,2° rechts und löst sich in 1 T. 80proz. Alkohol. $n_D^{16} = 1,4903$. Es besteht aus 35% Citral, 9,74% Geraniol, 5,35% Geranylacetat, 25% d-Pinen, 24,91% Sesquiterpen.

Literatur:

Atkinson, Pharm. Journ. **69**, 369 [1902].
Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Roy. Soc. of N. S. W. **1906**.

Parakressenöl

aus dem Extrakt von Spilanthes oleracea, Jacquin, hat das spez. Gewicht 0,847, ist optisch schwach rechtsdrehend und siedet bei 35 mm Druck von 135—190°. Hauptbestandteil ist Spilanthen $C_{15}H_{30}$.

Literatur:

Gerber, Archiv d. Pharmazie **241**, 270 [1903].

Harze.

Von

Karl Dieterich-Helfenberg bei Dresden.

Definition: Unter Harzen versteht man pflanzliche Ausscheidungsprodukte, welche teils medizinische, teils technische Bedeutung besitzen. Die Harze stellen keine chemisch einheitlichen Körper dar, sondern sind veränderliche Mischungen verschiedener Körper, die ebenfalls wieder in ihrer Zusammensetzung durch die Art der Gewinnung, durch die oft langen Handelswege großen Schwankungen unterworfen sind; sie entstehen wahrscheinlich durch Polymerisation und sind meist Mischungen von hochmolekularen und anderen organischen Körpern mit pflanzlichen und sonstigen Verunreinigungen.

Chemische Bestandteile: Durch die Arbeiten von A. Tschirch und seinen Schülern, sowie durch andere Forscher sind wir in die Lage versetzt, eine große Reihe von chemisch einheitlichen und genauer charakterisierten Körpern zu kennen, welche in den Harzen vorkommen und bisher aus ihnen isoliert worden sind. Es sind das Harz- und andere organische Säuren, die zum Teil frei, zum Teil verestert mit Harzalkoholen (Resinole und Resinotannole) gefunden worden sind, weiterhin indifferente Körper, Resene, Ketone, Aldehyde, flüchtige Körper, ätherische Öle, Kohlenwasserstoffe, Bitterstoffe, Gummi, Zucker, anorganische Verunreinigungen usw., welche alle in den verschiedensten Mischungsverhältnissen neben Verunreinigungen und noch unbekannten oder nicht näher charakterisierten Verbindungen die „Harze“ verkörpern. Die Veränderlichkeit der Harze ist die Hauptursache für die Schwierigkeit ihrer chemischen Charakterisierung; hierzu kommt noch, daß diese Drogen meist aus dem Ausland stammen, in roher Weise gewonnen werden und oft über die Herkunft nichts Bestimmtes in Erfahrung gebracht werden kann; die oft verschiedenen chemischen Befunde sind auf diese Veränderlichkeit der Harze zurückzuführen.

Einteilung: Die früher allgemein übliche Einteilung war in der Hauptsache diejenige nach der äußeren Beschaffenheit: Balsame, Harze, Gummiharze oder: wahre Harze, geruchreiche oder geruchlose Gummiharze, Ölharze und wahre Balsame[1]). Auf Grund der fortschreitenden Kenntnis der Harzbestandteile ist schon jetzt eine Einteilung nach den chemischen Bestandteilen möglich. Nach K. Dieterich[2]): 1. Harze, welche Ester der aromatischen Reihe sind, mit oder ohne freie Säure, 2. Harze, welche Ester besonderer Harzsäuren mit oder ohne freie Säure sind, 3. Harze mit nur freien Harzsäuren und indifferenten Körpern.

A. Tschirch[3]) hat folgende chemische Einteilung vorgeschlagen und in seinem großen Werk über die „Harze und die Harzbehälter“ durchgeführt:

A. Resinotannol- oder Tannolharze (Tannolresine), B. Resenharze, C. Resinolsäureharze, D. Resinolharze, E. Aliphatoresine, F. Chromoresine, G. Enzymoresine, H. Glucoresine, I. Lactoresine.

Die Harzkörper sind in folgender Abhandlung — dem Prinzip eines Lexikons entsprechend — je nach dem gebräuchlichen deutschen oder lateinischen Namen „alphabetisch“ eingeordnet.

In bezug auf die unter „Wertbestimmung“ angegebenen Zahlen sei bemerkt, daß diese die in praxi gewonnenen Grenzen wiedergeben, daß für deren „Beurteilung“ aber die angezogenen Werke benützt werden müssen.

---

[1]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, Abt. d. Harze, bearbeitet von Prof. Dr. Bamberger-Wien.

[2]) K. Dieterich, Die Analyse der Harze, Berlin.

[3]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906.

Acaroid-Harze.

1. Gelbes Acaroid (Botanybayharz, Resina lutea, Black boy gum).

Herkunft: Xanthorrhoea hastile R. Br. Australische Liliaceen.

Chemische Bestandteile: Paracumarsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$; Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$, beide frei, und zwar 4% von ersterer und 0,5% von letzterer; Paraoxybenzaldehyd $C_6H_4OH \cdot COH$. Schmelzp. 115°. Vanillin (?); Styracin $C_6H_5CH = CH \cdot CO - OCH_2CH = CH \cdot C_6H_5$; Zimtsäurephenylpropylester $C_6H_5CH = CH \cdot CO{-}O \cdot CH_2CH_2CH_2C_6H_5$; Paracumarsäure-Xanthoresinotannolester $C_6H_4(OH)CH = CH \cdot CO{-}O{-}C_{43}H_{45}O_9$ und Zimtsäure-Xanthoresinotannolester $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO{-}O{-}C_{43}H_{45}O_9$. Das Xanthoresinotannol hat die Formel $C_{43}H_{46}O_{10}$. Dasselbe ist in Methyl-Amyl-Äthyl-Alkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton, Phenol löslich, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Mol.-Gewicht 722 [1]).

Eigenschaften und Identität: Stücke von gelber, durchsichtiger Farbe, meist bestäubt, in Alkohol zum größten Teil löslich. Das gelbe Acaroidharz gibt mit Kaliumpermanganat Zimtsäurereaktion.

2. Rotes Acaroid (Erdschellack, Nuttharz, Grasstree-Gum).

Herkunft: Xanthorrhoea australis R. Br. und X. Tateana und arborea. Neusüdwales.

Chemische Bestandteile: Paracumarsäure frei (1%) Paraoxybenzaldehyd, Paracumarsäure-Erythroresinotannolester $C_6H_4OH \cdot CO{-}OC_{40}H_{39}O_9$ (Hauptmasse, ca. 85% des Harzes). Das Erythroresinotannol hat die Formel $C_{40}H_{40}O_{10}$. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie beim Xanthoresinotannol. Zimtsäure fehlt. Benzoesäure, gebunden an Resinotannol in Spuren. Das Erythroresinotannol unterscheidet sich vom Xanthoresinotannol durch ein Minus von $3\ CH_2$ [2]).

Eigenschaften und Identität: Stücke von roter, durchsichtiger, meist bestäubter Beschaffenheit, in Alkohol bis auf die Verunreinigungen völlig löslich. Das rote Acaroid gibt keine Zimtsäurereaktion.

Weitere Handelssorten: Auch andere Xanthorrhoea-Arten liefern Acaroidharze, die aber fast nicht im Handel sind und zum Teil schon Übergänge zu den „Kino"-Sorten (s. d.) bilden. Das „westindische Acaroid" scheint von kultivierten Xanthorrhoea-Arten zu stammen, da Xanthorrhoea-Arten nach Tschirch in Westindien nicht vorkommen.

Wertbestimmung: Richtet sich nur nach der technischen Brauchbarkeit für die Lack-Papier-Parfümerie-Gasfabrikation; analytische Daten sehr spärlich vorhanden [3]).

Agaricusharz.

Herkunft: Harz von Polyporus officinalis Fr.

Chemische Bestandteile: Agaricinsäure (18% in den Fruchtträgern), schmilzt bei 138 bis 139°, krystallisiert mit 1 Mol. H_2O und geht beim Erhitzen in das Anhydrid $C_{16}H_{28}O_4$ über. Die Oxydation mit HNO_3 liefert Fettsäuren. Nach Jahns und Schmieder kommt der Säure die Formel einer zweibasischen, dreiatomigen Oxysäure $C_{14}H_{27}OH(COOH)_2$ zu. Der Diäthyläther der Agaricinsäure $C_{14}H_{27}OH\,(COOC_2H_5)_2$ und das Monoacetat $C_{14}H_{27}(OCH_3CO)\,(COOH)_2$ sind dargestellt. Weiterhin fand Jahns im Agaricusharz γ-Harz $C_{14}H_{22}O_3$ (unsublimiert), nach dem Sublimieren $C_{14}H_{20}O_2$ (3—5% des Pilzes); Schmelzp. bei 271—272°, begleitet von δ-Harz $C_{12}H_{22}O_4$. Endlich rotes Harz (25—30% vom Pilz), das bitter schmeckt und aus zwei Harzen, einem helleren $C_{17}H_{28}O_3$ und einem dunkleren $C_{15}H_{24}O_4$, besteht [4]).

Das Agaricusharz ist als solches nicht im Handel und beansprucht nur als wichtiger Bestandteil von Polyporus officinalis und der Fruchtträger Interesse.

---

[1]) Tschirch u. Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **1896**, 763 und Diss. Hildebrand, Bern 1897.

[2]) Hildebrand, Diss. Bern 1897.

[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 92, 270.

[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 754.

Aloeharze.

1. Barbadosaloeharz.

Herkunft: Aus der Barbadosaloe von Aloe vera L. (Aloe vulgaris Lam. und Aloe barbad. Mill.).

Chemische Betandteilse: Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$, gebunden an Barbaloresinotannol $C_{22}H_{26}O_6$, letzteres ist graubraun, amorph, löslich in Alkalien, Alkohol, Schwefelsäure und Phenol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Essigäther. Paracumarsäure fehlt. Dem in der Barbadosaloe enthaltenen Zimtsäureester kommt, da das Resinotannol mindestens zwei Hydroxylgruppen hat, die Formel $C_{22}H_{24}O_4(O \cdot C_6H_5CH = CH \cdot CO)_2$ zu[1]).

Eigenschaften: Das Harz ist ein geschmackloses, braunes Pulver, in Alkohol, Alkalien, Alkalicarbonat löslich; fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Essigäther, Chloroform, Aceton. Zu ca. 12,5% in der Barbadosaloe.

2. Curacaoaloeharz.

Herkunft: Aus der Curacaoaloe von Aloe vera L.

Chemische Bestandteile: Zimtsäure $C_6H_5CH = CH \cdot COOH$, verestert mit Curaloresinotannol $C_{22}H_{26}O_6$ [2]). Verhält sich wie die übrigen Aloresinotannole und gibt bei der Oxydation Oxalsäure und Pikrinsäure.

Eigenschaften: Harz von glänzendem Bruch und unangenehmem Geruch.

3. Capaloeharz.

Herkunft: Aus der Capaloe von Aloe ferox Mill.

Chemische Bestandteile: Paracumarsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = CH \cdot COOH$, verestert mit einem Resinotannol, welches dem Barbaloresinotannol entspricht[3])[4]).

4. Ugandaaloeharz.

Herkunft: Ist ein Harz, welches auf andere Weise aus einer Capaloe (Crownaloe) gewonnen ist.

Chemische Bestandteile: Paracumarsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = CH \cdot COOH$, verestert mit Ugandaloresinotannol $C_{22}H_{22}O_8$ [5]).

5. Feroxaloeharz.

Herkunft: Aus einer Capaloe von Aloe ferox, Kapstadt.

Chemische Bestandteile: Keine Zimtsäure, keine Paracumarsäure, Fettsäuren (?) und Feroaloresinotannol $C_{20}H_{18}O_6$ [6]); dasselbe ist in Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien und Schwefelsäure mit brauner, in Alkohol, Aceton und Pyridin mit gelber Farbe löslich; unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Bei der Hydrolyse wird gleichzeitig Zucker aus einer glykosidischen Verbindung abgespalten. Das Feroaloresinotannol gibt oxydiert nicht, wie die anderen Aloresinotannole Oxal- und Pikrinsäure, sondern (wie auch das Jafaresinotannol) Chrysaminsäure $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2$.

Eigenschaften: Etwas löslich in Äther, leicht löslich in Akohol und Ätzalkalien, nicht löslich in Wasser, Benzol und Toluol. Das Harz ist heller wie das der Barbadosaloe und reduziert Fehlingsche Lösung.

6. Sansibaraloeharz.

Herkunft: Aus der Sansibaraloe.

Chemische Bestandteile: Paracumarsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = CH \cdot COOH$, verestert mit Zanaloresinotannol $C_{22}H_{22}O_8$ [7]). Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Ätzalkalien, Amylalkohol,

---

[1]) Tschirch u. Pedersen, Archiv d. Pharmazie **1898**, 200.
[2]) Tschirch u. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **1905**.
[3]) Tschirch u. Claveneß, Archiv d. Pharmazie **1901**.
[4]) Eigel, Diss. Erlangen 1887.
[5]) Tschirch u. Claveneß, Archiv d. Pharmazie **1901**.
[6]) Tschirch u. Aschan, Archiv d. Pharmazie **1903**.
[7]) Tschirch u. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **1905**.

Phenol, Schwefelsäure, nicht in Äther, Chloroform, Benzol und Essigäther. Oxydiert gibt es Oxal- und Pikrinsäure.

Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Ätzalkalien, Kaliumcarbonat, unlöslich in Äther, Benzol, Essigäther, Chloroform und Aceton; zu ca. 10% in der Sansibaraloe.

7. Jaferabadaloeharz.

Herkunft: Aus der Jaferabadaloe von Aloe abyssinica Lam. Indien.

Chemische Bestandteile: Fettsäuren (?), verestert mit Jafaloresinotannol $C_{20}H_{18}O_6$. Dasselbe ist zum Teil in Wasser unlöslich und ein typisches Tannol, das bei der Oxydation neben Oxal- und Pikrinsäure auch Chrysaminsäure liefert. Bei der Hydrolyse entsteht neben dem ebengenannten typischen Tannol ein weiteres Produkt, welches die Tannolreaktion nicht gibt, in Wasser löslich ist, von hellgelber Farbe und teilweiser Löslichkeit in Äther[1]).

8. Natalaloeharz.

Herkunft: Aus der Natalaloe von Aloe socotrina, Natal.

Chemische Bestandteile: Paracumarsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = CH \cdot COOH$, verestert mit Nataloresinotannol $C_{22}H_{22}O_8$. Bei der Oxydation gibt dasselbe Oxalsäure und Pikrinsäure[2]).

Ammoniacum.

Herkunft: Dorema Ammoniacum Don, Persien.

Chemische Bestandteile: Salicylsäure $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$. Schmelzp. 157°. Salicylsäure-Ammoresinotannolester $C_{18}H_{29}O_2O \cdot CO{-}OHC_6H_4$. In Wasser und Alkohol unlösliche Bestandteile (3,5%), saures und indifferentes Harz (zusammen 60%). Das saure Harz ist obiger Ester der Salicylsäure. Beide Harze sind schwefelfrei. Das isolierte Ammoresinotannol hat die Formel $C_{18}H_{30}O_3$ und ist ein braunes Pulver, das sich in Alkalien, Aceton, Eisessig und Alkohol leicht, kaum in Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff, gar nicht in Petroläther und Benzol löst. Man kann im Ammoresinotannol eine Hydroxylgruppe annehmen; dasselbe ist dem Galbaresinotannol (s. Galbanum) analog zusammengesetzt. Ätherisches Öl (0,2—0,4%). Kein Umbelliferon und kein Schwefel, flüchtige Säuren, wie Essig- und Capronsäure[3]). Der Gummi (12—16%) ist stickstofffrei und gibt nach Frischmuth bei der Hydrolyse Galaktose, Arabinose und Mannose.

Eigenschaften und Identität: Das „persische Ammoniacum" stellt grauweiße Massen dar oder gelblichweiße Tränen. Es ist in der Kälte spröde, von eigentümlich aromatischem Geruch. Die Sorte „in massa" enthält mehr ätherisches Öl, wie die „in lacrymis"; erstere ist schmierig, letztere trocken. In Alkohol ist das „persische Ammoniacum" nur teilweise löslich, auch nur teilweise in Wasser.

Wertbestimmung: S. Z. f. 100—200, S. Z. ind. 90—105, H. Z. 99—155, G. Z. 7—46, G. V. Z. 145—163, Verlust bei 100° C 2—12%, Asche bis zu 10%, M. Z. 8—11[4]).

Andere Handelssorten: Das „afrikanische (Marokko-)Ammoniacum" von Ferula tingitana ist dem „persischen" äußerlich wenig ähnlich, es ist unreiner und von gänzlich anderem Geruch und Geschmack. Dasselbe gibt wie Galbanum (s. d.) die Umbelliferonreaktion. S. Z. ind. 47—93, H. Z. 103—105, G. V. Z. 105—108[5]).

Anime.

Herkunft: Die Abstammung ist sehr unsicher, da zahlreiche Übergänge und verwandte Harze, speziell Elemi, Resina Kikekunemalo, Resina Tacamahaca dem Anime sehr nahe zu stehen scheinen (vgl. hierzu auch sub Elemi). In England versteht man jetzt unter dem Namen „Anime" Kopal, und zwar bezeichnet man so speziell die weichen Kopale. Teilweise nennen die französischen Drogenhäuser auch den Madagaskarcopal Animé. Das Harz von Hymenea Courbaril ist ein völlig anderes Produkt, als das westindische oder ostindische Anime.

---

[1]) Tschirch u. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **1905**.
[2]) Tschirch u. Claveneß, Archiv d. Pharmazie **1901**.
[3]) Tschirch u. Luz, Archiv d. Pharmazie **1895**, 540.
[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 220ff.
[5]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 226.

Daß man Anime fälschlich als identisch mit Courbarilharz bezeichnet hat, resp. Hymenea Courbaril als Stammpflanze der Anime nennt, kommt daher, daß man das Courbarilharz als „amerikanischen Kopal", als weichen Kopal in England „Anime" bezeichnet. Schon die oberflächliche äußere Betrachtung und der Geruch von Animeharz und von Courbarilkopal und Madagaskarkopal zeigt auf das deutlichste, daß Anime und Courbarilkopal nichts gemein haben. Anime steht dem Elemi, Courbarilkopal und Madagaskarkopal dem eigentlichen Kopal nahe. Wahrscheinlich stammt Anime, wie Elemi von einer Icicaart, und zwar einer ost- oder westindischen Burseracee.

Chemische Bestandteile: In kaltem Alkohol lösliches Harz (54,30%), in kaltem Alkohol unlösliches, in heißem Alkohol aber lösliches, blaßgelbes, gelatinöses Unterharz von terpentinartigem Äußeren (42,80%), ätherisches Öl (24%) (nach Paoli)[1]).

Eigenschaften und Handelssorten: Das westindische Anime stellt weißbestäubte, leicht zerbrechliche, innen gelblichweiße, schwach harzglänzende Stücke dar, die mehr nach Elemi als nach Weihrauch riechen und beim Kauen wie Mastix erweichen. In kochendem Alkohol fast ganz, in kaltem und Petrolbenzin nur teilweise löslich. Diese Sorte ist dunkler als das ostindische Anime.

Das ostindische Anime stellt Massen dar, die aus kleineren, abgerundeten, unregelmäßigen Körnern von ungleich rotgelber Farbe, bröckligem und wachsglänzendem Bruch bestehen. Es erweicht schwerer als obiges Anime und riecht mehr nach Dill und Fenchel, auch ist es heller und etwas stärker riechend. Vgl. hierzu sub Elemi.

Wertbestimmung: Ostindisches Anime: S. Z. 29—30, E. Z. 29—38, V. Z. h. 59—69. Westindisches Anime: S. Z. d. 45—47, E. Z. 102—113, V. Z. h. 149—159 [1]).

Araucariaharz.

Herkunft: Verschiedene Gummiharze von neukaledonischen Araucarien, wie Araucaria intermedia Vieill., Araucaria Coockii R. Br. Nach den Angaben von Tschirch[2]) ist das Harz von Araucaria brasiliana A. Rich. ein klares, balsamisches Sekret.

Chemische Bestandteile: Das Gummiharz von A. brasiliana heißt „Resine de pinheiro" und enthält ätherisches Öl (6,43%), Weichharz (3,11%), Curiharzsäure (1,74%), Piuruharzsäure (3,44%), Araucarsäure (3,44%), Gummi (50%) und Schleim.

Asa foetida.

Herkunft: Gummiharz von persischen Ferulaarten (Ferula Scorodosma, F. Narthex); die gewöhnliche Handelssorte des Stinkasants ist die „Hingra"-Asa foetida.

Chemische Bestandteile: Freie Ferulasäure (1,8%), Schmelzp. 168,5°, $C_6H_3 \cdot OH \cdot O \cdot CH_3 \cdot CH = CH—COOH$; freies Umbelliferon fehlt. Die Ferulasäure (eine Methylkaffeesäure) krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser (heiß) und Alkohol leicht löslich sind. Das in Äther unlösliche Harz (0,6%) ist Asaresinotannol $C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH$. Konz. Salpetersäure oxydiert dieses zu Pikrinsäure. Das Asaresinotannol bildet ein braunes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Amylalkohol und Kalilauge, schwer löslich in Benzol, Toluol und Ammoniak, spurenweise in Äther, nicht in Petroläther. Das in Äther lösliche Asaresin ist der Ferulasäure-Asaresinotannolester, $C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot CH = CH—CO \cdot O \cdot C_{24}H_{33}O_4$ (61,4%). Außerdem Gummi (25,10%), Vanillin (0,06%) vom Schmelzp. 81° und ätherisches Öl (6,7%), Wasser und Verunreinigungen (je 2,5%)[3]).

Eigenschaften und Identität: Die Asa foetida in „massa" ist unrein, die in „lacrymis" bedeutend reiner; frisch ist das Gummiharz weiß, bald rötlich und mißfarbig werdend und stark knoblauchartig riechend. Der Geschmack ist scharf und brennend. Der Geruch und Geschmack sind so intensiv, daß sich schon durch diesen der Stinkasant ohne weiteres als solcher kennzeichnet. Die sog. „steinige Asa foetida" (Asa foetida petraea) ist ganz minderwertig. Auf dem Markte von Bombay kommen drei Sorten in Handel: Abushaharee (aus den Häfen des Persischen Meerbusens Bunder Abbar), Kandarharee und Hingra. Während die erste Sorte von Ferula alliacea kommen soll, ist Hingra die Asa foetida des europäischen Handels,

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 93ff.
[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 547.
[3]) Tschirch u. Polášek, Archiv d. Pharmazie 1897, 125.

und zwar soll Scorodosma foetidum die persische und Narthex Falconer die afghanistansche Ware liefern. Heute ist anzunehmen, daß alle Sorten nur von Ferula Narthex Boiss. stammen.

Andere Handelssorten: Die sehr teure Sorte „Hing aus Abushaharee" (Provinz Kerman) kommt in geringen Mengen aus persischen Häfen und soll verfälscht sein. Die „Hing Kandarharee" kommt nach Tschirch aus Laristan, stellt rötliche, schwach gelblichbraune Stücke dar von scharfem, senfölartigem Geruch. In Alkohol mit trübe gelber Färbung löslich; diese Hing Asa ist frei von Umbelliferon und Ferulasäure. Die vorhergenannte „Hing aus Abushaharee" löst sich in Alkohol grünlichgelb und ist auch frei von Umbelliferon und Ferulasäure. Die „Hing"-Sorten geben nach Tschirch somit keine Umbelliferonreaktion und keine Ferulasäure, während andere Sorten, gleichgültig ob sie über Bombay oder einen persischen Hafen kommen, sich wie die gewöhnlichen Asasorten des europäischen Marktes verhalten.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 65—80, E. Z. 80—130, V. Z. h. 120—185, Asche 1—10%, M. Z. 6—18, C. Z. 0,2[1]).

Bdellium.

Herkunft: Commiphora africana (afrikanisches Bdellium) und Balsamodendron indicum (ostindisches Bdellium) Burseraceen; Senegal und Ostindien. Die Abstammung des Bdellium ist mit Sicherheit bisher nicht ermittelt.

Chemische Bestandteile: Im afrikanischen Bdellium fand Flückiger 70% Harz, geringe Mengen ätherisches Öl und 29% Gummi[2]).

Eigenschaften und Identität: Ostindisches Bdellium stellt unförmige, 4—5 cm große, unreine, an schlechte Myrrha erinnernde Massen dar; außen uneben, rauh, matt, schwarzbraun, im Bruch wachsglänzend, von scharfem und bitterem Geschmack, ähnlich wie Bisabolmyrrha riechend. Mit Wasser erhält man eine weißliche Emulsion. Afrikanisches Bdellium stellt rötliche, ovale oder runde, ca. 2 cm starke Stücke, außen fettglänzend, dar, die in der Wärme weich und knetbar werden. Mit Alkohol erhält man eine goldgelbe Tinktur. Während ein mit Myrrhentinktur getränkter und getrockneter Streifen durch Salpetersäure blaurot gefärbt wird, ist dies bei Bdellium nicht der Fall; auch gibt Bdellium die Reaktion mit Bromdampf nicht (vgl. Myrrhe). Bdellium ist zweifellos der Myrrhe näherstehend, als dem Ammoniacum[3]).

Wertbestimmung: Afrikanisches Bdellium S. Z. d. 9,73—20,81, E. Z. 69,33—96,36, V. Z. h. 82,79—110,95. Indisches Bdellium: S. Z. d. 35,69—37,19, E. Z. 46,75—48,46, V. Z. h. 82,44—85,65[3]).

Benzoe.

1. Sumatra-Benzoe.

Herkunft: Styrax Benzoin Dryander, Sumatra.

Chemische Bestandteile: Asche (0,01%), freie Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$, Styrol $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2$, Spuren Benzaldehyd C_6H_5—COH, Vanillin $C_8H_8O_3$ (1%), Zimtsäurephenylpropylester $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (1%), Zimtsäurezimtester = Styracin $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ (ca. 2—3%). Die Hauptmenge ist das Estergemisch vom Zimtsäureester des Sumaresinotannols $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot OC_{18}H_{19}O_3$ (ca. 93%) und vom Zimtsäureester des Benzoresinols $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot OC_{16}H_{25}O_2$ (ca. 7%).

Das Benzoresinol $C_{16}H_{26}O_2$ ist krystallinisch (Schmelzp. 274°) und unlöslich in Wasser, Petroläther, löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Toluol, Essigsäure, Ammoniak Mol.-Gewicht 244 resp. 249. Das Sumaresinotannol $C_{18}H_{20}O_4$ ist ein in Alkohol lösliches, in Benzol, Toluol kaum lösliches, nicht krystallinisches, hellbraunes Pulver[4]).

Eigenschaften und Indentität: Blöcke und Massen von rötlichgrauer Farbe mit einzelnen hellen, eingebetteten Tränen; in Alkohol zum großen Teil löslich. Die Sumatrabenzoe gibt im Gegensatz zur Siambenzoe Zimtsäurereaktion.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 100—130, E. Z. 65—125, V. Z. k. 180—230; in Alkohol von 96% löslich 70—80%, Asche 0,05—1,5%[5]).

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 260ff.
[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 410.
[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 227ff.
[4]) Tschirch u. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **1893**.
[5]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 105—107.

2. Siambenzoe.

Herkunft: Styrax Benzoin Dryander, Siam.

Chemische Bestandteile: Ölige, neutrale Flüssigkeit (0,3%), wahrscheinlich ein Benzoesäureester, dessen Alkohol ein Zimt- oder Benzylalkohol ist; weiterhin Vanillin (0,15%), freie Benzoesäure, Verunreinigungen (1,6—3,3%). Die Hauptmasse der Siambenzoe ist das Estergemisch aus Benzoesäureresinolester $C_{16}H_{17}O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ und Benzoesäuresiaresinotannolester $C_{12}H_{13}O_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ im Verhältnis von 38,2% Benzoesäure, 56,7% Siaresinotannol und 5,1% Benzoresinol[1]). Das Benzoresinol (siehe Sumatrabenzoe) hat den Schmelzp. 272° und ist krystallinisch, das Siaresinotannol hat die Formel $C_{12}H_{13}O_2 \cdot OH$ und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Sumaresinotannol; dasselbe liefert mit Salpetersäure Pikrinsäure und mit verdünnter HNO_3 ein Phlobaphen, analog dem aus Sumaresinotannol erhaltenen. Die Harzester der Siambenzoe sind leicht, die der Sumatrabenzoe schwer verseifbar. Nach Reinitzer[2]) besteht die Siambenzoe aus dem Benzoat des Lubanol und Siaresinol, beide krystallinisch.

Eigenschaften und Identität: Flache, gerundete, bräunliche, innen weiße, jedenfalls relativ helle und reine Stücke; in Alkohol fast völlig löslich bis auf geringe Mengen Pflanzenreste. Die Siambenzoe gibt keine Zimtsäurereaktion.

Wertbestimmung: Asche 0,03—1,5%; in Alkohol fast völlig löslich, höchstens bis 5% Pflanzenreste, S. Z. ind. 140—170, E. Z. 50—75, V. Z. k. 220—240, M. Z. 30—43[3]).

3. Palembangbenzoe.

Herkunft: Nicht sicher bestimmte Styraceen, Hinterindien.

Chemische Bestandteile: Verunreinigungen 7,5%, keine Zimtsäure, aber Benzoesäure und Harz 90—95%[4]).

Eigenschaften und Identität: Wie bei Sumatrabenzoe, aber keine Zimtsäure, analog der Siambenzoe.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 113—130, E. Z. 84—91, V. Z. k. 198—220, Asche 1—4%[5]).

4. Padangbenzoe.

Herkunft: Nicht sicher festgestellt.

Chemische Bestandteile: Wie die Siam- und Palembangbenzoe, keine Zimtsäure, aber Benzoesäure und deren Harzester[6]).

Eigenschaften und Identität: Wie bei Siambenzoe.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 120—125, E. Z. 79—81, V. Z. k. 200—206, Asche ca. 1%[6]).

5. Penangbenzoe.

Herkunft: Wahrscheinlich von Styrax subdenticulata M., Hinterindien.

Chemische Bestandteile: Benzoesäure, Zimtsäure und Harzester[7]).

Eigenschaften und Identität: Wie bei Siambenzoe, nur gibt die Penangbenzoe auch Zimtsäurereaktion.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 121,8—137,20, E. Z. 87,5—91,70, V. Z. k. 210—296, Asche 0,4—0,8[8]). Über die „brasilianische Benzoë" ist Näheres nicht bekannt.

Bernstein.

Herkunft: Pinites succifer (vorweltlich) Abietineen, preußische Ostseeküste. Der Name Bernstein ist Sammelname für eine Anzahl fossiler Harze.

Chemische Bestandteile: Borneolester der Succinoabietinsäure (2%), freie Succinoabietinsäure $C_{80}H_{120}O_5$ (28%). Bernsteinsäure-Succinoresinolester (70%). Das Succinoresinol $C_{12}H_{20}O$ ist ein weißes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 275°; es ist in Äther-Alkohol löslich, sonst un-

---

[1]) Tschirch u. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **1893**, 43, 461ff.
[2]) F. Reinitzer, Pharmaz. Post **1909**, Nr. 83.
[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 100ff.
[4]) Tschirch u. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **1893**, 503ff.
[5]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 107.
[6]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 108.
[7]) Tschirch u. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **1903**.
[8]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 108.

löslich. Die Succinoabietinsäure liefert bei der Spaltung mit alkoholischer Kalilauge einen zweisäurigen Alkohol: Succinoabietol $C_{40}H_{60}O_2$ und die Succinosilvinsäure $C_{24}H_{36}O_2$. Der Succinoresinol-Bernsteinsäureester ist Oxydationsprodukt der Succinoabietinsäure. Der in Alkohol unlösliche Teil des Succinits wird ausschließlich durch den Bernsteinsäureester des Succinoresinols gebildet. Der Succinit ist schwefelhaltig[1]).

Eigenschaften und Identität: Succinit: Gelbe oder gelbbräunliche, durchsichtige oder undurchsichtige, spröde, auf dem Bruch muschelige und glänzende Stücke. Schmelzp. 250 bis 300°, spez. Gew. 1,050—1,096. **Gedanit** ist von weißgelber Farbe und durchsichtig, zeigt weder Fluoressenz noch Polarisationserscheinungen, zersplittert leicht; bei 140—180° bläht er sich auf.

Glessit zeigt unter dem Mikroskop schon bei 100facher Vergrößerung zellenartige, kugelige Gebilde mit körnigem Inhalt; der Schmelzpunkt ist derselbe wie beim Succinit.

Allingit ist weißgelb bis rötlich, Schmelzp. bei 300°, spez. Gew. 1,076.

Das **Bernstein-Guajac-Harz** ist keine Bernsteinsorte, sondern eine gute Guajacsorte (s. Guajac-Harz). Der Ostseebernstein führt den Namen „baltischer Bernstein".

Andere Handels- und Bernsteinsorten: Die Bestandteile des **Gedanit** sind dieselben wie die des Succinit, nur ist derselbe schwefelfrei. Helm hat diese Bernsteinsorte, weil sie geringere Härte besitzt als der Succinit, auch als „mürben Bernstein" beschrieben. Der **Glessit** scheint mit dem Succinit in der Zusammensetzung übereinzustimmen, statt Borneol enthält derselbe aber einen an Carvol erinnernden Körper. Der **Allingit** enthält weder Borneol noch Bernsteinsäure, dagegen ist derselbe schwefelhaltig. Die daraus isolierte Harzsäure stimmt mit der Succinoabietinsäure nicht überein.

Stantienit, auch **Schwarzharz** genannt, ist sehr spröde und leicht zerbrechlich, **Beckerit** ist undurchsichtiges Braunharz, zähe; der **sizilianische Bernstein (Simetit)** gibt etwas Bernsteinsäure (0,4%) und enthält ebenso Schwefel, aber mehr Sauerstoff wie Succinit. Spez. Gew. 1,052—1,068. Die dunkelroten und schwarzen Sorten sind frei von Bernsteinsäure und haben ein spez. Gew. von 1,065—1,125. Der **rumänische Bernstein (Rumänit)** hat bis 5% Bernsteinsäure, ist sehr hell, wie Succinit und enthält bis 1,15% Schwefel.

Der **Krantzit** ist unreifer, ostpreußischer Bernstein. Von bernsteinähnlichen Harzen seien genannt: **Copalin** ($C_{40}H_{64}O$), in den Schiefer des Wiener Sandsteins eingesprengt, **Birmit** = Bernstein aus Oberbirma, **Japanischer Bernstein** aus Japan, **Sachalinbernstein** von der gleichnamigen Insel, mit dem vorhergehenden wahrscheinlich identisch, **Syrischer oder Libanonbernstein, Apenninenbernstein** (frei von Bernsteinsäure), **Spanischer Bernstein, Galizischer Bernstein, Schraufit** ($C_{11}H_{16}O_2$) mit wenig Bernsteinsäure aus der Bukowina, **Mährischer Bernstein** = **Köflachit** und **Muckit** ($C_{20}H_{21}O_2$), **Pyringbernstein** aus Virginia, **Wheelerit** aus Colorado, **Yucatanbernstein**, dem **Simetit** ähnlich, **Euosmit** (Campherharz) und **Dinit**, auch campherähnlich. **Cedarit** aus Canada, **Ixolyt, Jaulingit, Gesmyricit** ($C_{34}H_{68}O_2$), **Geocerit** ($C_{28}H_{56}O_2$), **Bucaramangit** und **Ambrit** als dammarähnliche, neuseeländische Harze. Schwefelhaltige, bernsteinähnliche Harze sind auch der **Prinkerit** (Istrischer Bernstein) und der **Tasmanit**[2]).

Andere fossile Harze sind: **Hartit**, im Braunkohlenlager bei Wien aufgefunden, Schmelzpunkt 74°, spez. Gew. 1,046, enthält nur Kohlenwasserstoffe.

Tekoretin, in den Intercellulargängen der Fichtenstämme aus dänischen Sümpfen. Schmelzp. 45°.

Phylloretin, soll mit Reten identisch sein.

Hartin, aus dem Lager bei Hart, spez. Gew. 1,115, Schmelzp. 210°.

Könleinit (Pseudo-Scheererit), aus einem Braunkohlenlager bei St. Gallen.

Fichtelit, im Torflager bei Redwitz, ein Oktohydroreten.

Xyloretin, aus dem Fichtenholz dänischer Sümpfe, Schmelzp. 165°.

Scheererit, aus dem Uznacher Lager, Schmelzp. 44°.

Retinit $C_{12}H_{18}O$, aus mährischen Kohlengruben, ist stickstoffhaltig.

Siegburit und **Walchowit.**

Pyrorhetin in Aussiger Braunkohle.

Idrialit liefert bei der Destillation Idrialin $C_{80}H_{56}O_2$.

Hofmanit $C_{20}H_{36}O$, aus der Gegend von Siena.

Rosthornit $C_{24}H_{40}O$, aus der Braunkohle von Klagenfurt.

---

[1]) Tschirch u. Aweng, Archiv d. Pharmazie **1894**, 660.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 749—750.

Pianzit in Krainscher Braunkohle.

Bombiccit in der Braunkohle von Castelnuovo.

Rochlederit $C_{10}H_{14}O$, in der Braunkohle bei Eger.

Weiterhin **Elaterit, Coorongit, Bituminit, Ambrit, Bathwillit, Albertit, Grahamit, Walait, Bielzit, Leukopetrit, Anthracoxen, Dysodit, Hiccit, Schlanit, Chemawinit**[1]).

Wertbestimmung für Succinit: S. Z. d. 15—34, V. Z. h. 86—144; natureller Succinit ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Methyl-Amylalkohol, Benzol, Petroläther; teilweise löslich in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff[2]).

Bienenharz (Propolis).

Herkunft: Findet sich in den Bienenstöcken, wo es von den Bienen zum Zukleben der Waben verwendet wird. Das **„Kittwachs"**, **„Vorwachs"** oder **„Propolis"** ist je nach dem Standort der Bienenzüchterei und der daselbst vorhandenen Flora sehr verschieden.

Chemische Bestandteile: 60% Wachs, 22% unlösliche Anteile, 6% flüchtige Anteile, 11% Propolisbalsam, Spuren Vanillin, Gummi, 65% Rohharz. Das Rohharz besteht aus Proporesen, α-Proporesin, β-Proporesin, Propolisharzsäure und Reinharz. Letzteres ist ein Resinotannolester der Krystall-Propolisharzsäure[3]).

Birkenharz.

Herkunft: Das Harz der Birke.

Chemische Bestandteile: Betuloretinsäure $C_{72}H_{66}O_{10}$, resp. $C_{36}H_{66}O_5$. Schmelzp. 94°. Das sublimierbare Betulin ist ein mit Alkohol aus der Rinde ausgezogenes, mit Äther krystallisiertes Harz $C_{36}H_{60}O_3$; dasselbe soll ein zweiwertiger Alkohol sein[4]).

Bolaxgummi

wird von einer indischen Umbellifere Bolax aretioides gesammelt (Azorella caespitosa) und ist nicht näher untersucht. Azorella compacta (vgl. **Clarettaharz**) liefert das von K. Dieterich zuerst beschriebene Clarettaharz.

Canadabalsam.

Herkunft: Abies balsamea M. Canadische Coniferen.

Chemische Bestandteile: Canadinsäure (13—14%), in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Wasser löslich; Schmelzp. 135—136°; Lösung reagiert sauer und ist optisch inaktiv: $C_{20}H_{38}O_2$, einbasische Säure, amorph; Canadolsäure (0,3%), krystallinisch, Schmelzpunkt 143—145°, Abietinsäure ähnliche Krystalle, die auch in Petroläther löslich sind: $C_{20}H_{30}O_2$. Mol.-Gewicht 299, ber. 288. Die Canadolsäure ist einbasisch. α- und β-Canadinolsäure (48—50%). α-Canadinolsäure, durch Bleiacetat fällbar, überall außer in Wasser und Petroläther löslich, Schmelzp. 95°, optisch inaktiv und amorph: $C_{19}H_{30}O_2$. β-Canadinolsäure, mit Bleiacetat nicht fällbar, Löslichkeit wie bei der α-Säure, Schmelzp. 95°, optisch inaktiv und amorph; beide Säuren sind isomer und einbasisch. Canadoresen (5%), in Äther leicht löslich, schwerer in Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, nicht völlig löslich in Petroläther, gar nicht in Äthylalkohol: $C_{21}H_{40}O$. Ätherisches Öl (23—24%), das zum größten Teil bei 160—167° übergeht und Bitterstoff[5]).

Eigenschaften und Identität: Der Canadabalsam ist vollkommen klar, von hellgelber, fast grünlicher Farbe und schwach fluorescierend. Der Geruch ist angenehm aromatisch, der Geschmack bitter. An heißes Wasser gibt er Bitterstoff ab. In absolutem Alkohol ist der Balsam nur teilweise löslich. Der Balsam krystallisiert nicht und eignet sich deshalb zum Einschließen von mikroskopischen Präparaten. Frisch ist der Balsam hell und flüssig, später wird er dunkler und schließlich ganz fest.

---

[1]) Vgl. hierzu die vollständigen Aufstellungen von A. Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 751—753.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 97—100.

[3]) K. Dieterich, Chem.-Ztg. **1907**, Nr. 79; Pharmaz. Centralhalle **1910**, Nr. 38; **1911**, Nr. 33. — Bohrisch, Pharmaz. Centralhalle **1908**. — Küstenmacher, Berichte d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **1911**, Heft 1.

[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 1061; daselbst auch übrige Literatur.

[5]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **1900**, 487ff.

Ein dem Canadabalsam ähnlicher Balsam ist der „Oregonbalsam" von Pseudotsuga mucronata. Derselbe besteht aus einer der Abietinsäure ähnlichen Harzsäure vom Schmelzpunkt 156—157°; Spez. Gew. 0,985—1,01, S. Z. 102—116, ätherisches Öl, linksdrehend[1]).

Wertbestimmung: S. Z. d. 80—85, V. Z. h. 84—95, in Alkohol 90 proz., 90—94% löslich, in Petroläther 83—93% löslich[2]).

Cativobalsam.

Herkunft: Wahrscheinlich von Prioria copaifera, einer der Copaifera verwandten kolumbischen Pflanze.

Chemische Bestandteile: Resen (13%), ätherisches Öl (20%), in Alkali lösliches Harz (75—80%). Der Balsam hat den Charakter eines Resinolsäureharzes[3]).

Eigenschaften: Klebriger Balsam, der dem Copaivabalsam nahesteht.

Wertbestimmung: S. Z. d. 126—132, E. Z. 25—29, V. Z. h. 153—157, Asche 1,54%.

Chiclegummi.

Herkunft: Der eingedickte Milchsaft der mexikanischen Sapotacee Achras Sapota.

Chemische Bestandteile: Chiclefluavil, amorph, Schmelzp. 66—67°, $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$. γ-Chiclalban, farblose runde Körper, Schmelzp. 86—87°, $C_{15}H_{28}O$. β-Chiclalban, Sphärite resp. prismatische Krystalle, Schmelzp. 158—159°, $C_{18}H_{30}O$ und $C_{17}H_{28}O$. α-Chiclalban, Nadeln, Schmelzp. 219—221°, $C_{24}H_{40}O$. Chiclalbanan, Nadelbüschel, Schmelzpunkt 55—57° und Chiclagutta, schwach gekrümmte Nadeln, $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$[4]). Chiclegummi gehört zu den Tschirchschen „Lactoresinen". Die Albano sollen nach neueren Untersuchungen keine einheitlichen Körper sein.

Eigenschaften und Identität: Große, bröcklige Kuchen, ähnlich der Guttapercha, außen braun, innen heller; Asche 4,85%, Wassergehalt 2,33%, in siedendem Wasser 16,8%, in siedendem Alkohol 59,7%, in siedendem Aceton 61,7%, in siedendem Äther 76,2%, in kaltem Chloroform 77,2% löslich. Der mit Chloroform verbleibende Rückstand gibt mit Millons Reagens keine Reaktion (Fehlen der Eiweißstoffe); der Chiclegummi ist optisch inaktiv.

Der Chiclegummi wird in Amerika als Ersatz der Guttapercha, speziell als Kaugummi, verwendet.

Das rohe Gummiharz enthält ca. 75% Harz, 10% Gummi, 9% oxalsauren Kalk, 5% Zucker und 0,3% anorganische Verunreinigungen. Mit Schwefelkohlenstoff wird das Gummiharz gereinigt und dann als weiche, plastische Masse erhalten. Auch in kaltem Äther ist das Harz löslich, in Alkohol aber nur teilweise[5]).

Clarettaharz.

Herkunft: Azorella compacta, Umbelliferen, Chile.

Chemische Bestandteile: Rohharz, in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff wenig, in Alkohol vollständig löslich; das hieraus hergestellte Reinharz ist schwerer löslich und enthält Ester und verseifbare Bestandteile; Asche 2—3%, Wassergehalt resp. Verlust bei 100° 16—19%, Schmelzpunkt: bei 61° sinternd, bei 67—68° klar geschmolzen. Spez. Gew. der Lösung 1 : 10: 0,8336. Gummi, Bitterstoff, Gerbstoffe; Umbelliferon fehlt. Ätherisches Öl 3,63%, Brechungsindex 1,5. Das Clarettaharz ist als Umbelliferenharz nicht den sonstigen Gummiharzen aus Umbelliferen ähnlich, sondern hat mehr den Charakter der Coniferenharze[6]).

Eigenschaften und Identität: Das Rohharz ist von dunkler Farbe, von aromatischem Geruch und scharfem, kratzendem Geschmack; es enthält bis 9% Verunreinigungen und ist wie Kolophonium von dunkelrot durchsichtiger Farbe, wenn es geschmolzen wird. Das Harz gibt die Storch-Morawskische Reaktion wie Kolophonium (s. d.).

Wertbestimmung: Das Reinharz (der alkohollösliche Anteil des Rohharzes): S. Z. d. 71—71,3, E. Z. 58—65, V. Z. h. 129—137, V. Z. k. 120—121, J. Z. 76—77, J. Z. vom Rohharz 80—91[6]).

---

[1]) Fr. Rabak, Pharmac. Review **1904**, 293.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 55.

[3]) Weigel, Pharmaz. Centralhalle **1903**, 147.

[4]) Tschirch u. Schereschewski, Archiv d. Pharmazie **1905**, 378.

[5]) K. Dieterich, Helfenberger Annalen **1897**, 33.

[6]) K. Dieterich, Pharmaz. Centralhalle **1906**, Nr. 41.

Copaivabalsame.

1. Maracaibo(-Venezuela-)copaivabalsam.

Herkunft: Copaifera officinalis und guianensis, Caesalpiniaceen, Südamerika.

Chemische Bestandteile: In Petroläther unlösliche Anteile (2—3%), welche die grüne Fluorescenz des Balsams bedingen; Illurinsäure, Schmelzp. 128—129°, $C_{20}H_{28}O_3$ (1—3%). Copaiboresene, in Alkalien unlöslich, amorph und in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff völlig löslich. β-Metacopaivasäure $C_{22}H_{32}O_4$. Straußsche α-Metacopaivasäure $C_{22}H_{34}O_4$ [1]). Ätherisches Öl (40—60%) und Bitterstoff. Das ätherische Öl entspricht der Formel $(C_5H_8)_n$, resp. $C_{15}H_{24}$. Das Harz (bis 50%) ist ein Gemisch von obigen Säuren und amorphen Harzsäuren.

Identität und Eigenschaften: Dickflüssiger Balsam, der im auffallenden Licht fluoresciert; spez. Gew. 0,980—0,990; in Äther, Chloroform, Petroläther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff völlig löslich, in Alkohol von 90% und Essigäther fast völlig löslich. Der Balsam wird mit dünnem Para- und Gurjunbalsam häufig verfälscht.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 0,980—0,990, S. Z. d. 75,0—100,0, E. Z. 3,0—6,0, V. Z. k. 80,0—90,0, V. Z. h. 80—100 [2]).

2. Para(-Maranham-)copaivabalsam.

Herkunft: Verschiedene Copaiferaarten, Caesalpiniaceen, Südamerika.

Chemische Bestandteile: Paracopaivasäure, Schmelzp. 145—148°, $C_{20}H_{32}O_3$ (ca. 1,5—2%), Homoparacopaivasäure, Schmelzp. ca. 111—112°, $C_{18}H_{28}O_3$, beide krystallinisch; Resene, ein in Alkohol lösliches und ein unlösliches; beide amorph [3]). Auch hier ist das Harz ein Gemisch krystallinischer und amorpher Harzsäuren. Das ätherische Öl entspricht der Formel $C_{20}H_{32}$; außerdem Bitterstoff.

Eigenschaften und Identität: Der Parabalsam ist der Vertreter der dünnflüssigen Copaivabalsame; er fluoresciert ebenfalls, ist in Äther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl vollständig löslich, in 90 proz. Alkohol, Essigäther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff nur fast vollständig löslich.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 0,91—0,99, S. Z. d. 49—62, E. Z. 2—18, V. Z. k. 64—71, V. Z. h. 30—70 [4]).

3. Illurincopaivabalsam, Afrikanischer Copaivabalsam (Antillenbalsam).

Herkunft: Soll wie der **„Baume à cochon“** von einer Burseracee, vielleicht Hardwickia Manii abstammen, während H. balsamifera den Baume à cochon liefern dürfte, welch letzterer auch wie Copaivabalsam wirkt. Auch von Humiria floribunda kommt ein mehr benzoeartig riechender, aber wie Copaivabalsam wirkender Balsam.

Chemische Bestandteile: Illurinsäure, Schmelzp. 128—129°, $C_{20}H_{28}O_3$ (2—3%). Die Säure ist linksdrehend; Mol.-Gewicht 303,4. Die Illurinsäure zeigt schwach sauren Charakter und scheint zwei Äthylenverbindungen zu enthalten [5]). Ätherisches Öl [6]) und Bitterstoff.

Das spez. Gew. beträgt 0,990, Harzrückstand 56%.

Der **„Hardwickiabalsam“** (von H. balsamifera, H. pinnata) ist bald dick-, bald dünnflüssig (25—40% ätherisches Öl) und enthält mehrere Harze. Das ätherische Öl ist linksdrehend und hat den Siedep. 225°. Copaivasäure soll darin nicht vorkommen, wohl aber andere Säuren.

Wertbestimmung: S. Z. d. 58—59, E. Z. 9, V. Z. k. 68—69 [7]).

4. Surinamcopaivabalsam.

Herkunft: Verschiedene Copaiferaarten, Surinam.

Chemische Bestandteile: Copaivasäure und ätherisches Öl (78%), dasselbe ist farblos, hat das spez. Gew. 0,91 und den Siedep. 250—260°; neben Harzsäuren finden sich im Balsam

---

1) Tschirch u. Keto, Archiv d. Pharmazie **1901**, 548.
2) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 60ff.
3) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 782ff.
4) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 68ff.
5) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 786ff.
6) Peinemann, Apoth.-Ztg. **1884**, 8ff.
7) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 72ff.

Resene und ein krystallinischer Sesquiterpenalkohol vom Schmelzp. 114—115°[1]), S. Z. vom Harz 171, V. Z. 177,5[1]).

Eigenschaften und Identität: Eine gelbliche, klare, nicht opalescierende, dem Olivenöl ähnliche Flüssigkeit, mit Äther, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. In Surinam wird dieser Balsam **„Hoepal“-** oder **„Hoaperoil“ (Fassbänder-** oder **Reifenöl)** genannt, weil man das Holz zur Anfertigung von Zuckerfässern verwendet. Der Balsam ist kaum im Handel anzutreffen. Derselbe hat ein spez. Gew. von 0,942 und ist mit Petroläther, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis mischbar. Mit absolutem Alkohol zu gleichen Teilen trübt er sich, löst sich aber in 4 bis 5 Teilen. Der bei der Öldestillation restierende Harzrückstand, mit verdünntem Spiritus ausgezogen, ergibt verdunstet Krystalle von bei 130° C schmelzender Copaivasäure. Von gewöhnlichem dickflüssigen Balsam des Handels weicht er durch die Löslichkeit in Petroläther ab. Wird die Schwefelkohlenstofflösung mit einer Mischung gleicher Teile Schwefel- und Salpetersäure geschüttelt, so wird letztere braunrot, erstere aber nicht violett gefärbt.

Wertbestimmung: Mit $^1/_3$ Vol. Ammoniakflüssigkeit vermischt, gibt er eine klare Lösung. Brom in 20 T. Chloroform gibt mit dem Balsam schön violette Färbung, Bleiacetat weder Trübung noch Fällung. Das ätherische Öl gibt mit obiger Bromchloroformmischung eine rein rote, mit konz. Schwefelsäure eine braunrote, mit Chloralhydrat in der Wärme eine grüne Färbung. V. Z. h. 34.

5. Maturincopaivabalsam.

Chemische Bestandteile: Harz (55%), ätherisches Öl (45%). Spez. Gew. des letzteren 0,898.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 0,983, S. Z. d. 78—83, E. Z. 4—13, V. Z. h. 82,43, V. Z. k. 91—92[2]).

6. Gurjunbalsam, Ostindischer Copaivabalsam, Kanyinöl, Gardjanbalsam, Wood-oil (Holzöl), Balsamum Dipterocarpi, Garjantel.

Herkunft: Dipterocarpusarten von Südasien.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff, ätherisches Öl, 0,912 spez. Gew. Siedep. 255°, manchmal links drehend oder optisch indifferent (80—82%). Gurjoresen (16—18%) $C_{17}H_{28}O_2$; krystallinische Körper scheinen zu fehlen. Aus verschiedenen Gurjunbalsamen des Handels wurden von Tschirch[3]) folgende Neutralkörper erhalten: Gurjuresinol, krystallinisch (identisch mit Hirschsohns Neutralkörper, Ketos Copaivasäure des Handels und Machs Metacholestol) $C_{15}H_{26}O$, obiges Gurjoresen, Gurjuturboresinol krystallinisch (identisch mit Brix Copaivasäure von Merck und der Metacopaivasäure von Trommsdorf) $C_{20}H_{30}O_2$, Schmelzp. 126 bis 129°.

Eigenschaften und Identität: Dünnflüssige Balsame, grünlich fluorescierend, im durchfallenden Licht rotbraun, manchmal etwas trübe. Der Geschmack ist bitter, aber nicht sehr kratzend. Der Balsam ist in Alkohol von 90%, Chloroform, Essigäther, Benzol, Terpentinöl vollständig löslich, fast vollständig löslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff.

Wertbestimmung: S. Z. d. 5—20, V. Z. k. 10—26,5. Spez. Gew. 0,955—0,980, V. Z. h. 8—20.

7. Angosturacopaivabalsam.

Chemische Bestandteile: Harz (60%), ätherisches Öl (40%). Spez. Gew. vom Balsam 0,980—1,009, vom ätherischen Öl 0,906.

Wertbestimmung: S. Z. d. 76—83, V. Z. k. 91—98[4]).

8. Bahiacopaivabalsam.

Chemische Bestandteile: Ätherisches Öl (40—60%).

Wertbestimmung: Der ziemlich dünnflüssige Balsam hat ein spez. Gew. von 0,9603 bis 0,980, S. Z. 57—81, V. Z. 67—87[4]).

9. Carthagenacopaivabalsam.

Chemische Bestandteile: Ätherisches Öl (53,80%).

Wertbestimmung: Spez. Gew. 0,958—0,988. S. Z. d. 87—88, V. Z. h. 88,9, V. Z. k. 92,90[5]).

[1]) Paal, Nederl. Tijdschr. **1898**, 321. — Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 803.
[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 66—67.
[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 510—511.
[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 59.
[5]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 60.

Dammar.

Herkunft: Dammara und Hopeaarten, Burseraceen, Dipterocarpeen. Südindien.

Chemische Bestandteile: Dammarolsäure $C_{54}H_{77}O_3(COOH)_2$ (23%), Mol.-Gewicht 880, enthält eine Hydroxylgruppe; α-Dammaroresen $C_{11}H_{17}O$ (40%), alkohollöslich; β-Dammaroresen $C_{31}H_{52}O$ (22,5%), alkoholunlöslich, löslich in Chloroform; ätherisches Öl und Bitterstoff (0,5%), Wasser (2,5%), Asche (3,5%), Verunreinigungen (8%)[1].

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Das „ostindische Dipterocarpeen-Sumatra-Dammar" stellt tropfsteinartige Körner und Klumpen dar, gelblich durchsichtig, außen bestäubt, im Bruche glasglänzend, muschlig, die härter als Kolophonium sind; das Dammar zerfällt beim Kauen zu einem weißen Pulver und schmilzt bei 180°; in Alkohol und Äther ist es nur teilweise, in Petroläther und Chloroform ganz löslich. Die Übergänge von Dammar zu Kopal, wie der „australische Dammar-Kaurikopal", sind leicht zu unterscheiden; australisches resp. „neuseeländisches Dammar" ist Kaurikopal (s. Kopal).

Zu den Dammarsorten rechnet man auch das „Saulharz" von Shorea robusta (Dipterocarpee, Sumatra, Java), das „Dammar Rata Kutsching" von Singapore von Hopea micrantha, splendida stammend und das „Dammar Dagieng" oder „Rose-Dammar" von Borneo und Malakka von Retinodendron Rassak stammend, das „Dammar = Selo" aus Singapore von Artocarpus integrifolia und das „schwarze Dammar" von noch unbekannter Abstammung (Canarium strictum, Ostindien und Can. rostratum Molukken [?]). Alle diese Sorten sind im europäischen Handel äußerst selten. „Weißes Dammar" heißt auch der Manilakopal (s. diesen) von Dammara orientalis.

Wertbestimmung: Wassergehalt 0,85%, S. Z. ind. 20—30; Asche 0,1% für das sumatranische Dipterocarpeen-Dammar, die gewöhnliche Handelssorte. Schwarzes Dammar: S. Z. ind. 49—53 und für Dammar von Canarium strictum 73—74 als S. Z. ind. Das Dipterocarpeen-Dammar hat weiterhin folgende Kennzahlen: A. S. Z. 50—52, A. V. Z. 132—135, M. Z. 0,0[2].

Doonaharz.

Herkunft: Doona zeylanica.

Chemische Bestandteile: Harzsäure (Resinolsäure, saures α-Harz) $C_{24}H_{39}O_2$ (65%), zwei Resene (indifferentes β- und γ-Harz), ein ätherlösliches (15%) $C_{21}H_{33}O$, und ein petrolätherlösliches (20%) von der Formel $C_{31}H_{49}O$. Nach Tschirch wird das Doonaharz zu den Dipterocarpeen-Resenharzen gerechnet.

Drachenblut.

1. Palmendrachenblut.

Herkunft: Daemonorops Draco, Südostasien.

Chemische Bestandteile: Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$ (2,5%), Mol.-Gewicht 342,5, bei 190—192° erweichend, bei ca. 200° zersetzt; nicht krystallinisch; weißes, farbloses, sehr leichtes Pulver, in Petroläther, Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Phenol löslich, unlöslich in Essigäther, Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Eisessig und Kalilauge. Schmelzendes Kali oxydiert zu Oxalsäure und Essigsäure und konz. Salpetersäure zu Nitrodracoalban, letzteres in Alkohol und Alkalien löslich, $C_{20}H_{37}O_4(NO_2)_3$; Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$ (13,58%). Mol.-Gewicht 407; ist unkrystallinisch, schmilzt bei 74°, löst sich in allen Harzlösungsmitteln und auch in Petroläther; in Kalilauge unlöslich; wird auch beim Kochen ebensowenig wie das Dracoalban angegriffen. Das rote Harz (56,86%) besteht aus Benzoesäure-Dracoresinotannolester $C_6H_5COO \cdot C_8H_9O$ und dem Benzoylessigsäuredracoresinotannolester $C_6H_5COCH_2COO \cdot C_8H_9O$; letzterer vielleicht in der Form des Phenyl-β-Monooxyacrylsäuredracoresinotannolester $C_6H_5C \cdot OH = CH \cdot COO \cdot C_8H_9O$. Das rote Harz besteht in der Hauptsache aus ersterer Benzoesäure- und zum geringsten Teile aus der Benzoylessigsäureverbindung. Das rote Harz ist ein rotes Pulver vom Schmelzp. 72°, löslich in Äther, Eisessig, Kalilauge, Phenol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, kaum löslich in Aceton, Amyl-Methylalkohol und unlöslich in Essigäther und Petroläther. Ätherunlösliches

---

[1]) Tschirch u. Glimmann, Archiv d. Pharmazie **1896**, 587.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 127—128.

Harz (0,5%), Phlobaphen (0,03%), pflanzliche Rückstände (18,40%), Asche (8,3%)[1]). Das Dracoresinotannol hat vielleicht die Formel $C_{16}H_{18}O_4$.

Eigenschaften und Identität: In Ligulablätter eingewickelte Stangen von ca. 20 cm Länge und 1—2 cm Durchmesser; außen dunkelbraun, innen von glänzendrotem Bruch; in Alkohol und Äther fast ganz löslich. Die Sorte „in massa" ist schlecht und meist verfälscht. Das Palmendrachenblut gibt allein die K. Dieterichsche Dracoalbanprobe und unterscheidet sich dadurch von den Dracaena-Drachenblutsorten. Dracoalbanprobe: 10 g gepulvertes Drachenblut werden heiß mit 50 ccm Äther ausgezogen, eingeengt und nun 50 ccm absoluter Alkohol zugefügt. Das Dracoalban scheidet sich in weißen Flocken aus. Das sumatranische „Palmendrachenblut" ist in Benzol, Chloroform, Essigäther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich.

Wertbestimmung: H. Z. 80—120, G. V. Z. 86—173, Asche 3—8%, in 80proz. Chloralhydratlösung vollständig löslich[2]).

2. Andere Drachenblutsorten.

„Canarisches Drachenblut" von Dracaena Draco, canarische Inseln, stellt wie das „socotrinische Drachenblut" unregelmäßige Stücke von muscheligem Äußeren, löcherig, dunkelbrauner Farbe dar; Bruch hell und glänzendrot. Beide sind in Alkohol und Äther nur teilweise löslich und enthalten nach K. Dieterich kein Dracoalban. Das socotrinische Drachenblut enthält Reinharz $C_{18}H_{18}O_4$ (83,5%), Gummi (0,7%), Pflanzenreste (12%), Mineralstoffe (3,5%)[3]).

Das „mexikanische, westindische Drachenblut", das von „Venezuela", Columbia", wie das socotrinische Drachenblut „vera" und „sicut dicta" von Dracaena Chizantha B. wie auch das „Drachenblut von Banejrmasin" (Borneo) enthalten wahrscheinlich Benzoesäure, aber keine Zimtsäure und sind nicht im Handel anzutreffen.

Das „mexikanische Drachenblut" und das „Drachenblut von Columbia" und „Venezuela" stimmen nach Schaer mit dem Malaba-Kino (s. Kino) überein.

Elemi.

Der Name Elemi ist „Sammelname" und umfaßt eine große Menge von Harzen, die meist von Burseraceen und zwar Canarium und Icica-, Amyrisarten stammen und ihre Heimat in West-, Ostindien, Südamerika, Afrika usw. haben. Über die Abstammung und allgemeinen Eigenschaften ist folgendes zu sagen:

In frischem Zustand ist das Elemi eine klare, wenig gefärbte Auflösung von Harzen in ätherischem Öl, aus der das Harz zum Teil auskrystallisiert. Das „Manilaelemi" — gewöhnlich „weich" im Handel — stellt bald eine durch krystallinische Ausscheidungen getrübte, zähflüssige Masse, bald ein weiches, halbkrystallinisches, gelbliches Harz dar, das völlig hart werden kann und dann als „harte" Sorte, die minderwertig ist, gehandelt wird. Der Geruch erinnert frisch an Limonen, Fenchel, Macis oder gutes Terpentinöl.

Das „amerikanische" oder „westindische Yucatanelemi" ist gewöhnlich als sog. „hartes" Elemi im Handel. Früher, jetzt nur noch selten, waren auch „weiche" Yucatanelemis im Handel[4]). Das „mexikanische" oder „Vera Cruz - Elemi" stammt von Amyris elemifera und steht dem Carannaharz (von Amyris Caranna, s. Carannaharz) sehr nahe. Eine Art Elemi soll auch der „Gumkopal" (Gummi-Opal) von Dacryodis hexandra sein (ein Baum, der wegen seines zu Booten verwendeten Harzes als „Gomier à canots" von St. Lucia bezeichnet wird). Der „Cayenneweihrauch" von Icica heptaphylla zählt ebenfalls zu den Elemisorten. Das „brasilianische Rioelemi" ist ein Gemisch verschiedener Harze von Protiumarten; ein „Protiumelemi" führt in Brasilien nach Peckolt den Namen „Almessega" und stammt wahrscheinlich von Protium heptaphyllum M. var. brasiliense Engl.

---

[1]) Tschirch u. K. Dieterich, Archiv d. Pharmazie **1896**, Heft 6.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 130—132.

[3]) Lojander, Diss. Straßburg 1887.

[4]) Für gewöhnlich versteht man jetzt unter „weichem Elemi" das Manila-, unter hartem Elemi das Yucatan-Elemi. Es ist das nicht korrekt, erklärt sich aber daraus, daß ersteres Elemi jetzt meist nur weich, letzteres meist nur hart im Handel anzutreffen ist.

Außer letzterer Stammpflanze ist in Rio noch P. h. var. venenosum und P. brasiliense Engl. aufgefunden worden. Gewisse, dem Elemi ähnliche Sorten werden auch als Res. Tacamahaca, Kikekunemalo, Resina Caranna, Resina Anime bezeichnet, was daher kommt, daß Elemi Sammelname ist. Das „ostindische Elemi" soll von Canarium zephyrinum (Molukken) stammen.

„Afrikanisches Elemi" (in Bast ähnlich dem Drachenblut verpackt) stammt von Boswellia Freriana und heißt „Luban Matti"; dasselbe kommt aus dem Somaliland über Kap Gardafui. Dasselbe wurde früher als eine Sorte Weihrauch (s. dieses) bezeichnet. Eine Elemiart ist auch der „Gomartgummi" von Bursera gummifera, der auch teilweise als Mastixersatz (s. dieses) empfohlen wurde; auch wird der Gomartgummi, als von Bursera gummifera abstammend, zu den Weihrauchen (s. Weihrauch) gezählt, da Bursera gummifera, genannt „Gommier", zu den sog. Weihrauchbäumen, den „Incense-Trees" Westindiens rechnet. Richtiger ist, dasselbe zu den Elemisorten zu zählen, ebenso wie das Harz von „Occumé", welches auch von einer westafrikanischen (Gabunfluß) Burseracee stammt. Zahlreiche Icicaarten liefern noch andere Elemiarten, die aber nicht mehr im Handel sind. Auch rechnen „Resina Hedwigiae"[1]) (H. balsamifera, Burseraceen) und „Resina Hyowae" zu den elemiähnlichen Harzen. Letzteres speziell steht wieder dem Carannaharz nahe. Auch sind weitere Übergänge zu den „Weihrauchsorten" nicht eben selten (vgl. hierzu sub „Weihrauch, Copaivabalsam, Carannaharz, Tacamahak und Anime").

Außer dem Manila- und Yucatanelemi sind alle anderen Sorten nur als „harte" bekannt.

K. Dieterich gibt über die Elemisorten folgende Aufstellung; hierzu ist zu bemerken, daß damit die Reihe der Elemis und der dem Elemi ähnlichen Harze noch nicht erschöpft ist, wenn auch die Aufstellung die wichtigsten Elemiharze enthält.

I. Eigentliche Elemisorten:

„weich" und „hart":
- Manilaelemi, gewöhnlich „weich", aber auch „hart" im Handel von Canarium commune.
- Amerikanisches oder westindisches Yucatanelemi, gewöhnlich „hart" im Handel, früher auch „weich" im Handel, wahrscheinlich von Amyris Plumieri u. a. m.

nur „hart":
- Mexikanisches oder Vera Cruz-Elemi, wahrscheinlich von Amyris elemifera.
- Rioelemi, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Protiumelemisorten.
- Brasilianisches Almessegaelemi, wahrscheinlich von Protium heptaphyllum M. var. brasiliense Engl.
- Afrikanisches Elemi (Luban Matti), wahrscheinlich von Boswellia Freriana.
- Ostindisches Elemi, wahrscheinlich von Canarium zephyrinum.

II. Dem Elemi ähnliche Sorten:

nur „hart":

a) Mit elemiähnlichem Geruche; dem Elemi näherstehend:
- Ostindisches Tacamahak, wahrscheinlich von Calophyllum Inophyllum.
- Bourbon-Tacamahak, wahrscheinlich von Calophyllum Tacamahaca.
- Resina Anime[2]), westindisch und ostindisch, ebenfalls von Burseraceen stammend.

b) Mit weihrauchähnlichem Geruche, dem Weihrauch näherstehend:
- Cayenneweihrauch, wahrscheinlich von Icica heptaphylla u. a. m.
- Gommartgummi (auch als dem Mastix ähnlich bezeichnet) von Bursera gummifera.
- Harz von Occumé von einer westafrikanischen (Gabunfluß) Burseracee.
- Westindisches Tacamahak, wahrscheinlich von Icica heptaphylla u. a. m.

---

[1]) Der „Balsam" von H. balsamifera, der „Baume à Cochon", wirkt wie Copaivabalsam; sein Harz ist obiges Res. Hedwigiae und wird von Hirschsohn zu den dem Elemi verwandten Sorten gezählt.

[2]) Über Anime vgl. auch sub Kopal. Hier ist natürlich unter Anime das elemiähnliche Burseracenharz, nicht etwa Courbaril- und andere weiche Kopale zu verstehen, welche in England „Anime" heißen. Die vielfach in Lehrbüchern vorzufindende Identifizierung des Animeharzes mit Courbarilkopal und die Nennung von Hymenea Courbaril als Stammpflanze von Anime ist unzutreffend (vgl. Anime).

III. Dem eigentlichen Elemi sowohl äußerlich wie dem Geruche nach ferner stehende Sorten:

nur ,,hart‘‘:
- Resina Caranna, wahrscheinlich von Icica Caranna.
- Resina Kikekunemalo, Resina Hyowae } Abstammung von noch unbekannten Burseraceen.
- Resina Hedwigiae von Hedwigia balsamifera.
- Gumkopal von Dacryodis hexandra.
- Almiscar, elemiähnliches Harz unbekannter Abstammung aus Brasilien.

Der Farbe nach reiht K. Dieterich das Manila- und Yucatanelemi in die weißfarbigen Sorten ein, Resina Anime und Vera Cruz-Elemi zählt derselbe zu den gelbroten Sorten, während die afrikanischen Elemis, Protiumelemis und Tacamahake zu den grau-grauschwarzen Sorten mit weißgesprenkelter Bruchfläche rechnen. Die dem echten Elemi ganz ferne stehenden Res. Caranna, Res. Kikekunemalo, Res. Hyowae und Hedwigiae usw. haben eine dunkle bis schwarze Farbe.

Resina Hyowae steht dem Carannaharz und letzteres wieder dem Vera Cruz-Elemi nahe. Während weiterhin das westindische Tacamahak entschieden dem Weihrauch — schon dem Geruch nach — nahesteht, ist das Bourbon- und ostindische Tacamahak mehr dem Elemi ähnlich.

Eine scharfe Abgrenzung der Elemis ist bei der Unsicherheit der Abstammung kaum möglich, und das um so weniger, als auch ein und dieselbe Sorte trotz derselben Stammpflanze oft nach der geographischen Herkunft mit verschiedenen Namen belegt worden sind. So leitet man z. B. gewisse Sorten von Tacamahakharz und Cayenneweihrauch trotz ihrer verschiedenen Namen von Icica heptaphylla ab.

A. Tschirch unterscheidet die Elemiharze wie folgt: I. Eigentliche Elemisorten, d. h. solche, die Amyrin enthalten und II. andere Elemi- und elemiähnliche Sorten, die kein Amyrin enthalten.

Zu ersteren zählen Manilaelemi (weich und hart), wie andere Harze von Canarium commune, Yucatanelemi, afrikanisches Elemi (Luban Matti), Protium-(Almessega-)Elemi, Caricarielemi, Carannaelemi, Mauritiuselemi, Tacamahakelemi. Zu den amyrinfreien, unechten Elemis zählen: Harze anderer Canariumarten, Conimaharz (Hyowagummi), Cayenneweihrauch, columbisches Tacamahak, Acouchinibalsam, Cicatanbalsam, Rio-(Occidental-)Elemi, Guayanaelemi, Gommartgummi, Occuméelemi, westindisches Tacamahak, Tabonucoharz und mexikanisches Vera Cruz-Elemi. Auch andere Tacamahake enthalten Amyrin[1]). Weiterhin kann man die Elemiharze in krystallinische und amorphe Elemisorten einteilen[2]).

Die folgenden Elemis werden nach Tschirch als ,,echte‘‘ und ,,unechte‘‘ Elemis in der von ihm in seinem Werke: ,,Harze und Harzbehälter‘‘ eingehaltenen Einteilung abgehandelt.

I. Eigentliche echte Elemisorten (enthalten Amyrin).

Manilaelemi weich.

Herkunft: Canarium commune, Burseraceen.

Chemische Bestandteile: Amyrin, welches zum Unterschied von den in anderen Elemisorten gefundenen Amyrinen ,,Manamyrin‘‘, krystallinisch, rechtsdrehend, bezeichnet wird. Die Amyrine sind krystallinisch, bestehen aus zwei isomeren Amyrinen, dem α- und β-Amyrin; das erstere bei 181°, das zweite bei 192° schmelzend. Läßt man beide zusammen krystallisieren, so erhält man das Amyrin mit Schmelzp. 170—171°, $C_{30}H_{50}O$. Oxydiert gibt das Amyrin Amyrinsäure, wenn man Kaliumpermanganat, Amyron, wenn man Chromsäure anwendet. Amyrin ist unlöslich in Alkalicarbonaten und Hydraten und dürfte den Charakter eines primären, einatomigen Alkohols haben[3]). Weiterhin enthält das Manilaelemi einen zweiwertigen Alkohol, das Brein (Vesterberg) $C_{30}H_{48}(OH)_2$, Schmelzp. 216—217°, Lösung rechtsdrehend, leicht löslich in warmem Benzol. α-Manelemisäure, $C_{37}H_{56}O_4$, Schmelzp. 215°, linksdrehend, krystallinisch, in heißem Alkohol, Essigäther, Aceton, Toluol löslich, schwer in kaltem Alkohol. Mol.-Gewicht 555. β-Manelemisäure, $C_{44}H_{80}O_4$, Schmelzp. 75—76°, optisch inaktiv, amorph, einbasisch. Bryoidin, krystallinisch, Schmelzp. 135,5°, optisch inaktiv, $C_{21}H_{42}O_3$, Mol.-Gewicht 355. Bitterstoff; ätherisches Öl, Hauptmenge geht bei 170—175° über. Spez. Gew. 0,955. Maneleresen, Schmelzp. 63—65° in fast allen Lösungsmitteln löslich, $C_{13}H_{30}O$[4]).

---

[1]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 443—444.
[2]) Vgl. Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 421.
[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 456—457.
[4]) Tschirch u. Cremer, Archiv d. Pharmazie **1902**, 293.

Eigenschaften: Das weiche Manilaelemi kommt in weißer bis grauweißer, schmieriger Beschaffenheit von starkem Geruch in den Handel; es ist löslich in fast allen Lösungsmitteln für Harze, in Petroläther wenig löslich, auch nur teilweise in kaltem Äthyl- und Methylalkohol.

Wertbestimmung: Verlust bei 100° 11—19%, Asche bis 0,1%, S. Z. d. 17—24, V. Z. h. 25—49[1]).

Manilaelemi hart.

Herkunft: Wie weiches Elemi aus Manila.

Chemische Bestandteile: Dieselben wie im weichen Elemi: α-Manelemisäure, Schmelzpunkt 215°, $C_{37}H_{56}O_4$. Bryoidin, Schmelzp. 135,5°, $C_{21}H_{42}O_3$; Manamyrin, Schmelzp. 170°, $C_{30}H_{50}O$; Maneleresen, Schmelzp. 75—77°, $C_{15}H_{30}O$. Prozentisch: Amyrin 20—25%, ätherisches Öl 7—8% (weniger wie im weichen Elemi), 1—1,5% Bryoidin, 8—9% α- und 6—8% β-Manelemisäure, 30—35% Maneleresen, 1—2% Bitterstoff und 15—20% Verunreinigungen[2]).

Eigenschaften: Das harte Manilaelemi ist in Geruch und Löslichkeit wie das weiche, nur erhärtet.

Wertbestimmung: Verlust bei 100° 6—10%, Asche ca. 0,4—3,5%, S. Z. d. 2—24, V. Z. h. 25—70[3]).

Afrikanisches Elemi (Luban Matti, Kamerunelemi).

Herkunft: Boswellia Freriana, Afrika, Kap Gardafui.

Chemische Bestandteile: Afelemisäure (8—10%), amorphes weißes Pulver, Schmelzp. 97 bis 98°, löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Aceton, Toluol, $C_{44}H_{90}O_4$. Afamyrin, krystallinisch, Schmelzp. 170° (20—25%), $C_{30}H_{50}O$; Bitterstoff, kein Bryoidin. Afeleresen (40—45%), weißes leichtes, amorphes Pulver, Schmelzp. 70—73°, leicht löslich in Äther, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton, $C_{30}H_{50}O_2$; ätherisches Öl (15—20%), spez. Gew. 0,953, Hauptmenge bei 160—175° übergehend[4]).

Eigenschaften: Das afrikanische Elemi wird neuerdings nach Tschirch auch aus Westafrika (Mpáffu genannt) importiert und stammt im Gegensatz zu dem Luban Matti vielleicht von Canarium Schweinfurthii. Das afrikanische Elemi ist jedenfalls, soweit es Luban Matti betrifft, härter und mehr dem harten wie dem weichen Elemi nahestehend; dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, teilweise löslich in Petroläther.

Wertbestimmung: Verlust bei 100° 2—6%, Asche 0,6—3,5%, S. Z. d. 14—38, V. Z. h. 30—94[5]).

Mauritius-Colophoniaelemi.

Herkunft: Colophonia mauritiana = Canarium paniculatum, Burseraceen, Insel Mauritius.

Chemische Bestandteile: α-Isocolelemisäure, amorph (10%), Schmelzp. 120—122°, optisch inaktiv, $C_{37}H_{56}O_4$; Coleleminsäure (2%), krystallinisch, Schmelzp. 215°, optisch inaktiv, $C_{39}H_{56}O_4$; β-Colelemisäure, weiß, amorph (8%), optisch inaktiv, Schmelzp. 120°, $C_{37}H_{56}O_4$; Colamyrin (25—30%), identisch mit Amyrin aus Manilaelemi (s. dieses), $C_{30}H_{50}O$; ätherisches Öl (3%), mit Dillgeruch, Hauptmenge bei 170—175° übergehend. Bitterstoff: Bryoidin vom Schmelzp. 135,5°, $C_{20}H_{38}O_3$ oder $C_{21}H_{42}O_3$, wahrscheinlich, doch nicht mit Sicherheit nachgewiesen; Coleleresen $(C_{15}H_{24}O)_n$, weißes Pulver (30—35%), amorph, löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Toluol, Petroläther, Schmelzp. 75—77°[6]).

Eigenschaften: Harz von gelblichweißer Farbe und harter Konsistenz, ganz löslich in Äther, warmem Alkohol, Aceton, Chloroform, teilweise löslich in Petroläther.

Wertbestimmung: S. Z. d. 35, S. Z. ind. 36,4, V. Z. k. 61,6, V. Z. h. 64,4[6]).

Yucatanelemi (amerikanisches, westindisches Elemi).

Herkunft: Amyris elemifera oder Plumieri, Antillen.

Chemische Bestandteile: Enthält keine Harzsäuren. Yucamyrin (10—15%), $C_{30}H_{50}O$, Schmelzpunkt der Krystallnadeln bei 179°, zerlegbar, wie die übrigen Amyrine der Elemis in α- (Schmelzp. 181°) und β- (Schmelzp. 192°) Amyrin, Mol.-Gewicht 408; Yuceleresen, amorph, in allen Harzlösungsmitteln löslich, Schmelzp. 75—77°, $C_{23}H_{44}O$; ätherisches Öl (8—10%), spez. Gew. 0,945, Hauptmenge bei 175—180° übergehend[7]).

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 138—139.
[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 433.
[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 141.
[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 434—435.
[5]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 142—143.
[6]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 437, 439.
[7]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 453—454.

Eigenschaften: Meist hartes, seltener weiches Elemi, nach Dill, Citrone und Terpentin riechend, in den meisten Harzlösungsmitteln löslich, weniger löslich in Petroläther und Benzin.

Wertbestimmung: Weiches Yucatanelemi: Verlust bei 100° 17%, Asche 0,03, S. Z. d. 22,29—22,5, V. Z. h. 28—32. Hartes Yucatanelemi: Verlust bei 100° 17,86%, Asche 0,39%, S. Z. d. 1—14, V. Z. h. 36—38 [1]).

Protium- (Almessega-) Elemi.

Herkunft: Protium heptaphyllum, Rio de Janeiro, Süd-Mittelamerika.

Chemische Bestandteile: Ätherisches Öl und Bitterstoff in geringer Menge; Bryoidin fehlt. Protamyrin, Schmelzp. 170—171° (30%), $C_{30}H_{50}O$, Protelemisäure (25%), amorph, Proteleresen (35—40%) [2]).

Eigenschaften: Bohnengroße, innen weiß gefärbte harte Elemistücke, die nicht im Handel sind. Löslich in warmem Äther, Alkohol, Essigäther, Aceton, in Petroläther und Benzin weniger löslich.

Wertbestimmung: Verlust bei 100° 1—3%, Asche 0,3—0,45%, S. Z. d. 30—39, 4,V. Z. h. 58,8—74,3 [3]).

Caricarielemi.

Herkunft: Unbekannte brasilianische Protiumart.

Chemische Bestandteile: Isocarieleminsäure (5%), Schmelzp. 75—76°, $C_{39}H_{56}O_4$, in den üblichen Harzlösungsmitteln löslich und amorph; Carieleminsäure (12%), krystallinisch, Schmelzp. 215°, optisch inaktiv, $C_{38}H_{56}O_4$, Mol.-Gewicht 575; Carielemisäure amorph (20%), optisch inaktiv, Schmelzp. 120°, $C_{37}H_{56}O_4$; ätherisches Öl (3%); Bitterstoff und Cariamyrin (3%), krystallinisch, Schmelzp. 175°, $C_{30}H_{50}O$, ebenfalls aus α- und β-Amyrin bestehend; Carieleresen (40%), Schmelzp. 75—76°, optisch inaktiv, amorph, in den üblichen Harzlösungsmitteln löslich, $C_{24}H_{46}O_2$ [1]).

Eigenschaften: In Pisangblätter eingehülltes Harz von Elemigeruch, in den üblichen Harzlösungsmitteln löslich, teilweise löslich in Petroläther, Methyl-Äthylalkohol.

Wertbestimmung: S. Z. d. 27,0, S. Z. ind. 27,5, V. Z. k. 57,5, V. Z. h. 61,3 [4]).

Caranaelemi (Hyowaharz, Mararo).

Herkunft: Protium Carana (Pr. Hyowana), Nordbrasilien, nicht zu verwechseln mit dem Hyawagummi = Conimarharz von Protium heptaphyllum (s. Conimarharz).

Chemische Bestandteile: Isocareleminsäure (2%), Schmelzp. 75°, in fast allen Lösungsmitteln löslich; optisch inaktiv, amorph, $C_{39}H_{56}O_4$; Careleminsäure (8%), krystallinisch, optisch inaktiv, Schmelzp. 215°, weniger löslich in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in den warmen Harzlösungsmitteln, $C_{40}H_{56}O_4$, Mol.-Gewicht 588; Carelemisäure (10%), amorph, Schmelzp. 120°, optisch inaktiv, $C_{37}H_{56}O_4$, löslich in warmem Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Toluol, Benzol. Ätherisches Öl (10%), Hauptmenge bei 170—172° übergehend; ein bryoidinartiger Körper und Caramyrin (20—25%), krystallinisch, Schmelzpunkt 175°, $C_{30}H_{50}O$, aus α- und β-Amyrin bestehend; Careleresen (30—35%), amorph, Schmelzp. 75—77°, in allen Harzlösungsmitteln löslich [5]).

Eigenschaften: Harz in Hanflappen gewickelt, mit Bast umschlungen, völlig löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol [5]).

Tacamahak-Philippinenelemi.

Herkunft: Vielleicht von einer Canariumart, Philippinen.

Chemische Bestandteile: α-Isotacelemisäure, amorph (5%), Schmelzp. 120—121°, optisch inaktiv, $C_{37}H_{56}O_4$; Tacelemisäure (2%), krystallinisch, optisch inaktiv, Schmelzp. 215°, $C_{37}H_{56}O$, Mol.-Gewicht 551, löslich in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Aceton, Toluol. β-Isotacelemisäure (3%), amorph, in allen Harzlösungsmitteln löslich, Schmelzp. 120°, optisch inaktiv; Tacamyrin (30—35%), krystallinisch, Schmelzp. 170°, $C_{30}H_{50}O$, aus α- und β-Amyrin

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 140—141.
[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 444—445.
[3]) K. Dieterich, Pharmaz. Ztg. **1899**, Nr. 77; Analyse der Harze, S. 143—144.
[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 447, 448.
[5]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 449, 450.

bestehend; Taceleresen (30—35%), amorph, in allen Harzlösungsmitteln löslich, $C_{15}H_{24}O$; ätherisches Öl (2%), Hauptmenge bei 170—173° übergehend und Bitterstoff[1]).

Eigenschaften: Hartes Harz, stark nach Elemi riechend, vollständig löslich in Äther, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol.

Wertbestimmung: S. Z. d. 35,0, S. Z. ind. 36,1, V. Z. k. 64,9, V. Z. h. 65,5[1]).

Zu den echten Elemis, also solchen, die Amyrin enthalten, zählt Tschirsch[2]) von den Tacamahaks noch Bourbon-Tacamahak (Marienbalsam), Tacamahak von Myrodendron amplexicaule, Resine de gommart von Bursera gummifera, Tacamahak von Calophyllum Tacamahaca, T. von Elaphyrum tomentosum und das Almecejaharz aus Nordbrasilien.

II. Dem Elemi nahestehende oder ähnliche Harze (amyrinfrei).

Canariumharze.

Alribeharz von Canarium strictum, **Gokal-dhup** (ostindischer Kopal) von Canarium bengalense, **Ostindisches Elemi** von Canarium zephyrinum[3]) und das **Mpáffu** von Canarium Mülleri und Schweinfurthii sind nicht näher untersucht.

Conimaharz (Hyawagummi).

Herkunft: Protium heptaphyllum.

Chemische Bestandteile: Icacin, welches dem Amyrin nicht identisch, sondern nur verwandt zu sein scheint; ätherisches Öl mit dem Sesquiterpen „Conimen", $C_{15}H_{24}$[4]).

Columbisches Tacamahak

soll von Protium heptaphyllum kommen, näher nicht untersucht.

Cayenneweihrauch (Olibanum americanum)

soll von Protium heptaphyllum und Pr. guyanense stammen; nicht untersucht.

Acouchinibalsam

soll von Protium Acouchini stammen; nicht untersucht.

Cicatanbalsam (Balsamo di Cicatan)

soll ein sehr wohlriechender Balsam von Protium divaricatum sein; nicht untersucht.

Rio-(Occidentales)Elemi

soll von Protium Icicariba stammen und nach Tschirch vielleicht mit Caranaelemi identisch sein.

Guayanaelemi

soll ebenfalls nach Tschirch vielleicht mit Caranaelemi identisch sein und von Icica viridiflora stammen. Nicht untersucht.

Gomartharz (Chibou, Cachibou-Harz)

soll von Bursera gummifera stammen, nicht näher untersucht.

Occuméelemi

von einer Burseraart (?), nicht näher untersucht.

Westindisches Tacamahak

soll von Bursera tomentosa kommen; nicht untersucht.

Tabonucoharz.

Harz von Pachylobus hexandrus, einer mit Canarium verwandten Burseracee in Westindien, ist nicht untersucht.

---

[1]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 440—442,
[2]) Tschirch, Harze- u. Harzbehälter S. 443.
[3]) Vgl. Dieterich, Analyse der Harze, S. 143.
[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 426, 446.

Mexikanisches Vera Cruz-Elemi

soll von Amyris elemifera kommen; nach K. Dieterich ist es in Äther, Benzol, Aceton vollständig, in Petroläther, Benzin nur teilweise löslich. Asche 0,06—0,24%; S. Z. d. 5—36, V. Z. h. 33—86[1]).

Almiscar.

Ein elemiähnliches Harz aus Brasilien, Abstammung unbekannt. Verlust bei 100° 6,74%, Asche 0,54%. S. Z. d. 22—26, V. Z. h. 52—76[2]).

Euphorbium.

Herkunft: Euphorbia resinifera und zahlreiche andere Euphorbiaarten, Euphorbiaceen, Marokko und Mittelmeerländer.

Chemische Bestandteile: Das Euphorbium von E. resinifera enthält: Euphorbinsäure, eine weiße Harzsäure, ziemlich leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton löslich, in Wasser unlöslich, Schmelzp. 107—108°, $C_{24}H_{30}O_6$; aldehydähnliche Körper vom Schmelzp. 126°; Euphorboresen, $C_{33}H_{48}O_4$, Schmelzp. 74—76°, gelbbraunes, sprödes, leicht zerreibliches Harz; α-Euphorboresen, $C_{28}H_{48}O_4$, vom Schmelzp. ca. 75°, gelbliches, geschmackloses Pulver, in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich; Apfelsäure, $C_4H_6O_5$, Schmelzp. 99,5°, aber nicht frei, sondern nur gebunden, insbesondere an Kalk. Das Vorhandensein von Gummi ist zweifelhaft. Euphorbon, weiße, nadelförmige Krystalle, Schmelzp. 115 bis 116°, geruch- und geschmacklos, löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol; es ist zu ca. 40% im Euphorbium. Das Euphorbon enthält keine Methoxyl- und Äthoxylgruppen. Formeln: $C_{30}H_{48}O$, Mol.-Gewicht 424; $C_{30}H_{50}O$, Mol.-Gewicht 481,2, 491,2, 517, 521,8, Mittel 498. Die Formel $C_{30}H_{48}O$ dürfte die maßgebende für Euphorbon sein. Euphorbonlösungen sind optisch inaktiv. Euphorbon destilliert und sublimiert im Vakuum ohne Zersetzung[3]).

Das Euphorbon wurde auch in anderen Euphorbiumsorten gefunden und zwar in Euphorbium von: E. Cattimandoo, E. eremocorpus, E. geniculata, E. Lathyris, E. Tirucalli u. a. m. Das letztere Euphorbium ist ein ostafrikanisches Produkt und ein guttaperchaähnlicher Milchsaft.

Eigenschaften und Identität: Leicht zerreibliche mattgelbe Stücke, welche die zweistacheligen Blattpolster, die Blütengabeln und die dreiknöpfigen Früchte umhüllen. In Wasser ist Euphorbium wenig, in Alkohol zum größeren Teil löslich, Geschmack scharf und kratzend, das Pulver reizt zum Niesen.

Wertbestimmung: S. Z. d. 13—25, H. Z. 71—78, G.V. Z. 85—91, G. Z. 9—17, M. Z. 0—2,8[4]).

Galbanum (Mutterharz).

Herkunft: Peucedanum (Ferula) galbanifluum und verwandte Arten, Umbelliferen, Persien.

Chemische Bestandteile: Ätherisches Öl (9,5%), $C_{10}H_{16}$ und $C_{15}H_{24}$ (nach Wallach und Brühl) und Ölester (nach Conrady). Weiterhin spirituslösliches Harz (63,5%), Gummi und Unreinigkeiten (27%). Im Reinharz sind gebundenes Umbelliferon, $C_6H_3 \cdot OH \cdot O \cdot CH = CH \cdot CO$ (20%), Galbaresinotannol, $C_6H_{10}O$ resp. $C_{18}H_{29}O_2 \cdot OH$ und freies Umbelliferon (0,25%) vorhanden; Galbaresinotannol und Umbelliferon sind als Umbelliferongalbaresinotannoläther und nicht als „Ester" vorhanden. Dieser Äther hat die Formel $C_{18}H_{29}O_2—O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} O—CO \\ CH = CH \end{smallmatrix} \cdot$ Die von Hirschsohn gefundene Galbanumsäure $C_{20}H_{30}O_3$ (?) konnte von Tschirch nicht gefunden werden, soweit es die Handelssorten betrifft[5]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Zusammengeklebte, wachsglänzende Tränen oder Massen von gelber oder grünlicher Farbe. Die Sorte „in massa" ist unreiner, enthält aber viel ätherisches Öl, was ihm die schmierige Beschaffenheit verleiht. Wegen des Öles ist gerade die Sorte „in massa" für pharmazeutische Zwecke sehr brauchbar. Die Sorte „in lacrymis" ist reiner und stellt graue, kugelige Gebilde dar, die auf dem Bruch weiße Farbe zeigen. Pflanzenteile sind der Droge stets beigemengt. Der Geruch ist stark balsamisch, Geschmack bitter, scharf und brennend. In Wasser und Weingeist, auch in anderen Lösungs-

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 141—142.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 145.

[3]) Tschirch u. Paul, Archiv d. Pharmazie **1905**, 249.

[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 230ff.

[5]) Tschirch u. Conrady, Archiv d. Pharmazie **1894**, Heft 2. — Tschirch u. Küglenstjerna, Archiv d. Pharmazie **1904**, 533.

mitteln ist das Galbanum nur teilweise löslich. Mit Salzsäure gekocht, dann mit Ammoniak übersättigt, zeigt das Filtrat die schöne blaue Fluorescenz des Umbelliferons. Das sog. „persische flüssige Galbanum“ stammt nach Holmes von einer dem Peucedanum galbanifluum verwandten Species und ist in terpentinähnlicher Beschaffenheit auch heute noch manchmal im Handel anzutreffen. Die früher bestehenden Unterschiede von „levantinischem Galbanum“ (in Tränen und Masse) und „persischem Galbanum“ (in Masse und dickflüssigem Zustand) sind heute kaum noch aufrecht zu halten, da eben verschiedene Ferulaarten derartige Gummiharze liefern und Persien als Hauptlieferant anzusehen ist. Nach Holmes ist alles Galbanum persisch, wenn auch von verschiedenen Species stammend. Die von Hirschsohn angegebenen Unterschiede zwischen persischem und levantinischem Gummiharz sind somit zweifelhaft. Als Ersatz des Galbanums wird neuerdings von Thoms das „Laretiaharz“ von Laretia acaulis (Umbelliferen), aus Chile stammend, empfohlen. Das Harz enthält Umbelliferon, gibt in geringem Maße die im Deutschen Arzneibuch für Galbanum angegebene Salzsäure-, nicht aber die Ammoniakreaktion.

Wertbestimmung: S. Z. f. 73—114, S. Z. ind. 21—64, H. Z. 107—123, G. V. Z. 116—136, G. Z. 8—16, Asche 1—10%, Verlust bei 100° bis 30%, M. Z. 3,7 [1]).

Garciniaharz.

Die Fruchtschale von Garcinia Mangostana enthält ein Harz, welches das krystallinische Mangostin, Schmelzp. 173°, enthält, $C_{20}H_{22}O_5$ [2]).

Gomaarchipin.

Herkunft: Der Milchsaft einer mexikanischen Anacardiacee Rhus perniciosa.

Chemische Bestandteile: Das Gummiharz „Goma Archipin“ enthält 34% Gummi und 44% Harz [3]).

Guajac-Harz.

Herkunft: Guajacum officinale, Zygophylleen, tropisches Amerika.

Chemische Bestandteile: Das Harz rechnet zu den Tschirchschen Resinolharzen und enthält: β-Harz (15%); α-Guajaconsäure (70%); Guajac-Harzsäure (11,25%); ätherisches Öl und Resen (1%); Guajacgelb, Guajacsäure, Vanillin, Saponin und mineralische Verunreinigungen. Das Guajacgelb ist phenolartig, $C_{10}H_9O_2 \cdot OH + H_2O$. Die Hauptmenge des β-Harzes ist ein amorpher brauner Körper, den Tschirch als spontan veränderte Guajaconsäure auffaßt. Das Guajacblau ist als Ozonid der Formel $C_{20}H_{24}O_5 + O_3 = C_{20}H_{20}O_6 + 2\,H_2O$ aus der Guajaconsäure entstanden aufzufassen. Die Guajaconsäure ist weiß, amorph, in Äther leicht löslich, Schmelzp. 74—76°, stickstofffrei. Formel $C_{19}H_{20}O_5$ nach Hadelich, $C_{20}H_{24}O_5$ nach Döbner mit 2 Hydroxylgruppen; sie gibt mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, Fettsäuren und Phenole. Die Guajac-Harzsäure hat nach Döbner die Formel $C_{20}H_{23}O_3 \cdot OH$, nach Herzig und Schiff die Formel $C_{18}H_{18}(O \cdot CH_3)_2(OH)$. Bei der trocknen Destillation wurde neben Guajacol und Pyroguajacin auch Tiglinaldehyd erhalten. Hierauf stützt sich die Synthese dieser Körper [4]) [5]) [6]) [7]).

Eigenschaften und Identität: Die Sorte „in massa“ ist eine dunkelgrüne bis braunschwarze, oberflächlich bestäubte, amorphe, am Bruch muschelige und glasglänzende, in kleinen Splittern durchsichtige Masse, welche oft mit Holz und Rindenstückchen verunreinigt ist. Beim Kauen erweicht die Masse und schmeckt scharf kratzend. Das Harz schmilzt bei ca. 85° und riecht ähnlich wie Benzoe. Die alkoholische Lösung wird durch Oxydationsmittel schön blau oder grün gefärbt. Das „Bernstein-Guajac-Harz“ hat mit Bernstein nichts gemein, sondern ist nur eine sehr reine Sorte von Guajac-Harz. Die Sorte „alcohole depuratum“ und „in lacrymis“ ist als bedeutend reiner der „in massa“ vorzuziehen. Das genannte „Tränenharz“ ist im Handel selten.

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 235ff.

[2]) Liechti, Archiv d. Pharmazie **1891** u. Diss. Bern.

[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 483.

[4]) Herzig u. Schiff, Monatshefte f. Chemie **1899**, 95; **1897**, 719.

[5]) Paetzold, Diss. Straßburg 1901.

[6]) Döbner u. Lücker, Sauer, Archiv d. Pharmazie **1896**, 590; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2023; Archiv d. Pharmazie **1896**, 610. — Richter, Archiv d. Pharmazie **1906**, 101 ff.

[7]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 37, 805—811 (Synthese von Guajac-Harz).

Wertbestimmung: S. Z. ind. 72—75 (G. in lacrymis), 89—97 (G. depuratum), 89—93 (G. in massa). Mit Kolophon verfälschte Sorten zeigen einen hohen Gehalt petrolätherlöslicher Anteile. A. G. Z. 13—53, A. E. Z. 121—149, A. V. Z. 163—192, M. Z. 73—84[1]).

Gummilack von Madagaskar.

Herkunft: Dieser Gummilack auf einer Lauracee durch Gascardia Madagascariensis erzeugt, bildet an der Pflanze eigroße Massen.

Chemische Bestandteile: Vorwiegend Wachs, nur 57% in kaltem Alkohol löslich. Im Harze sollen stickstoffhaltige Säuren neben Ameisensäure enthalten sein[2]).

Eigenschaften: Graugelbe Gummimassen.

Gummi-resina Hederae.

Gummiharz aus den Stämmen von Hedera Helix; Pelletier fand 23% Harz, 7% Gummi, 0,3% Apfelsäure.

Gutti.

Herkunft: Gummiharz von Garcinia Morella, Guttiferen, Hinderindien.

Chemische Bestandteile: Das Gummiharz rechnet zu den Tschirchschen Chromoresinen, Harzkörper, deren Reinharz gefärbt ist. Das Chromoresin aus Gutti stellt ein leicht gelbes Pulver dar, das in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Toluol und anderen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich ist; unlöslich ist es in Salzsäure und Wasser. Das Verseifungsprodukt ist ein orangerotes Pulver vom Schmelzp. 159—160°. Bei der Kalischmelze wurden Baldrian,- Buttersäure, Phloroglucin erhalten und Isuvitinsäure = Phenyläthyl- (2) Methylsäure (1), eine Homophthalsäure oder Phenylessig-0-Carbonsäure von der Formel $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, weiterhin Uvitinsäure, eine Methylphen-3,5-dimethylsäure $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot COOH$; weiterhin entstand bei der Kalischmelze Brenzweinsäure, Buttersäure-, Baldriansäureäthylester und Essigsäure. Außer dem Chromoresin wurde gefunden: α-Garcinolsäure, gelblöslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, Aceton, Laugen, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, in Salzsäure und Petroläther unlöslich. Der Schmelzp. liegt bei 129°. Die Säure ist einbasisch und hat die Formel $C_{23}H_{28}O_6$. β-Garcinolsäure, Schmelzp. 129 bis 132°, $C_{25}H_{32}O_6$, einbasische Säure, die mit Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert wird. γ-Garcinolsäure gibt schon in den verdünntesten Lösungen mit Alkalien rote Färbungen. Schmelzpunkt 103—104°, $C_{23}H_{28}O_5$. Gummi (16%), dessen Asche ca. 1% beträgt[3]).

Eigenschaften und Identität: Röhren bis 7 cm dick oder Stücke oder Kuchen von rotgelber Farbe, großmuschelig, glänzend brechend. Bei 20° schwimmen dieselben auf Schwefelkohlenstoff und sinken in der Wärme unter; mit Wasser geben sie eine gelbe Emulsion. Bei 100° wird Gutti knetbar; in Wasser, Alkohol, Äther ist es nur teilweise löslich; die Lösung reagiert sauer. Die „Röhren" sind die beste Sorte, dann kommen die „Kuchen", endlich die „Masse". In der Hauptsache gibt es zwei Handelssorten: „Siam - Gutti" und „Ceylon-Gutti", letzteres ist jedoch selten.

Ein Gummigutti ähnliches Burseraceenharz ist das mexikanische „Cuajióte", welches geruchlose, bitter und scharf schmeckende, weißliche oder gelbe Tränen darstellt.

Wertbestimmung: S. Z. d. 71—86, 5, H. Z. 105—116, G. V. Z. 121—138, G. Z. 14—22[4]). Verfälschungen mit Stärke sind nicht selten.

Hopfenharz.

Herkunft: Harz der Hopfendrüsenhaare vom Hopfen Humulus lupulus.

Chemische Bestandteile: α-Hopfenbittersäure, das Humulon nach Lintner $C_{20}H_{58}O_5$ oder $C_{20}H_{30}O_5$, Schmelzp. 56° und die β-Hopfenbittersäure = Lupulinsäure. Letztere hat nach Barth die Formel $C_{25}H_{26}O_4$. Die α-Lupulinsäure schmilzt bei 54—56°; die β-Lupulinsäure bei 84—85°; beide sollen ungesättigte, nicht aromatische Säuren sein[5]).

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 146ff. und betr. Synthesen: Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1908**, Heft 3.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 831, daselbst auch übrige Literatur.

[3]) Tschirch u. Lewinthal, Diss. Bern 1900.

[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 242.

[5]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 1060, daselbst auch übrige Literatur.

Jalapenharz.

Herkunft: Harz der Jalapenknollen, Ipomoea purga, mexikanische Convolvulaceen.

Chemische Bestandteile: Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$, in Äther unlöslich, außerdem Jalapin-Orizabin $C_{34}H_{56}O_{16}$, in Äther löslich. Das Convolvulin wird durch Säuren in Zucker und Convolvulinsäure gespalten. Starke Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure, Kohlensäure und Sebacinsäure. Das Harz der Tampicojalape enthält das Tampicin $C_{34}H_{54}O_{14}$. Das Jalapin wird nach Kromer als der d-Methyläthylessigsäureester der Glykosidojalapinolsäure (Jalapinsäure) $C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}$, aufgefaßt. Das Convolvulin gibt mit Basen die Convolvulinsäure $C_{45}H_{80}O_{28}$, die Purginsäure $C_{25}H_{46}O_{12}$ und Methyläthylessigsäure. Bei den Glucoresinen der Convolvulaceen unterscheidet man nach Tschirch jedenfalls drei Verbindungen: Convolvulin (W. Mayer) = Jalapin (Buchner und Herberger) = Rhodeoretin (Kayser) = Jalapurgin (Maisch und Flückiger) in der offizinellen Ipomoea purga und brasilianischen Jalape, weiterhin Jalapin (Mayer) = Orizabin (Flückiger) = Scammonin (Spirgatis) und Tampicin (Spirgatis) in den Stipites Jalapae von Ipomoea orizabensis, dem Scammonium (von Convolvulus Scammonia) und der Tampicojalape von Ipomoea simulans. Turpethin (Kromer) in der Wurzel von Ipomoea turpethum ist vielleicht identisch mit Convolvulin)[1]. Über die Eigenschaften der Extrakte vgl. Apoth.-Ztg. 1910, Nr. 5.

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Lange, runde, dunkle oder schwarze Stangen von glänzendem Bruch und matter Außenfläche, in Wasser so gut wie unlöslich; löslich in Alkohol, teilweise löslich in Äther. Nach Georgidas liefert auch Convolvulus althaeoides ein Harz, welches als Ersatz des offizinellen Harzes brauchbar sein soll. Dasselbe ist zu 6 bis 7% in genannter Convolvulacee vorhanden (Beirut und Umgegend) und enthält 2,5% ätherlösliche Anteile.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,143—1,151, S. Z. d. 13—28, V. Z. h. 125—245[2]).

Japanlack.

Herkunft: Milchsaft des Lackbaumes Rhus vernicifera, China, Japan; der Lack heißt Ki-urushi.

Chemische Bestandteile: Harzkörper und Enzym und Giftstoffe; Essigsäure. Der unoxydierte Anteil wird Urushin, der oxydierte Oxyurushin genannt, beide sind stickstoffhaltig; die Formeln unsicher. Das Gift ist nicht flüchtig, wird durch Erwärmen nicht ungiftig und wirkt lokal[3]). Außerdem Lackgummi und Laccase[4]).

Eigenschaften: Der Japanlack kommt in Flaschen in den Handel und bräunt sich an der Luft, wobei sich eine in allen Lösungsmitteln absolut unlösliche Haut bildet.

Kino.

Herkunft: Das gewöhnliche „Amboinamalabarkino" stammt von Pterocarpus marsupium (Papilionaceen). Das „bengalische Kino" von Buteaarten (Leguminosen), die „australischen Kinosorten" von Eucalyptusarten (Myrrtaceen) und Angophoraarten, das „Jamaikakino" oder „westindische Kino" von Coccoloba uvifera (Polygoneen). Das „afrikanische Kino" stammt von Pterocarpus erinaceus. Kinoähnliche Pflanzensäfte liefern noch zahlreiche andere Bäume, wie Angophoraarten, Ceratopetalum apetalum und gummiferum, weiterhin Millatiaarten (Leguminosen). Das „mexikanische Drachenblut" von Croton Draco und das „Drachenblut von Columbia und Venezuela" stimmen mit dem Malabarkino (nach Schaer) überein. „Kât-Jadikai" ist ein Kino von Myristica malabaricum und stimmt ebenfalls mit dem Malabarkino überein.

„Flüssiges Kino" stammt von Angophora intermedia (Queensland). „Südfranzösisches, kultiviertes Kino" stammt von Eucalyptus leucoxylon und E. viminalis. „Kino von Colombo, Bangley-Cruk, Eastwood" kommen von Angophora cordifolia, subvelutina, woodsiana, lanceolata und intermedia. „Kino von Botang" und „Blue Mountains" kommen von A. lanceolata, jedoch nicht, wie fälschlich angenommen wird,

---

[1]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 886—888, daselbst auch übrige Literatur.
[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 151ff. und Weigel, pharm. Centralhalle **1910**, Nr. 32.
[3]) Tschirch u. Stevens, Archiv d. Pharmazie **1905**, 504ff.
[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 851ff., 872ff., 877ff.

von Eucalyptus maculata (nach Maiden). Malabar, Afrika, Australien, Jamaika, Südfrankreich u. a. liefern die Kinosorten.

Chemische Bestandteile: Malabarkino enthält Kinogerbsäure (85%), Asche (13%), Kinorot, Protocatechusäure. Die von Pterocarpus erinaceus kommenden Sorten enthalten nach Flückiger Brenzcatechin. Das Kât-Jadikai von Myrristica malabaricum enthält kleine Mengen von krystallinischem Calciumtartrat, sonst ist es wie Malabarkino zusammengesetzt. Während Kino von Pterocarpusarten Protocatechusäure enthalten, haben die Eucalyptuskinoarten außer diesem einen geringen Gehalt an Gallussäure (nach Kremel). Die Kinoarten von Eucalyptusarten sind fast alle gummihaltig, es gibt sogar solche, welche nur Gummi enthalten, wie das Kino von E. gigantea.

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Sowohl das „Malabarkino" (die gewöhnliche Handelssorte) wie die „australischen Kinosorten" von Eucalyptus- und Angophoraarten, ebenso die Kino anderer Abstammung stellen fast alle mehr oder weniger hell- oder dunkelrote Massen resp. Körner dar, die sehr adstringierend schmecken, den Speichel rot färben, in heißem Wasser, Alkalien, zum Teil auch in Alkohol löslich und mehr oder minder mit Pflanzenresten verunreinigt sind. Das „australische Kino" von Eucalyptusarten bildet fast schwarze, glasharte Tränen, die in Wasser und Alkohol gallertartig aufquellen. Der „Creek-Gum" von Eucalyptus rostrata soll die beste Sorte darstellen.

Das „bengalische Kino" von Buteaarten bildet schwarze zerbrechliche Tränen, die in Wasser fast völlig löslich sind. Dieses Kino aus der Rinde von Butea frondosa ist nicht zu verwechseln mit dem gleichfalls von Butea frondosa stammenden Stocklack (s. Schellack).

Das „Jamaikakino bildet schwarzbraune, spröde, kleine, am Bruch glänzende, sehr zerbrechliche Tränen oder Massen. Das „afrikanische Kino", die Kinosorten von Angophoraarten, wie das „Kino von Colombo, Bangley-Cruk, Eastwood, Botang, Blue Mountains", weiterhin die Kinosorten von Ceratopetalumarten, das „flüssige Kino" von Queensland sind so gut wie nicht im Handel und haben nur an Ort und Stelle gewisse Bedeutung. Die dem Kino nahestehenden Drachenblute von Mexiko, Columbia, Venezuela sind ebenfalls nicht im Handel.

Wertbestimmung: Malabarkino: In Alkohol (90%) löslich 89—100%. In Wasser löslich 86—97%, Tannin 47—60%, Asche 0,5—6,5%, Wassergehalt 8,5—17%. Australisches Kino: Gerbsäure 78%, Wasser 20%, Asche 0,8%, unlöslich 0,9%. Das afrikanische Kino ist in 4 T. Wasser löslich, in Weingeist nur teilweise, Asche 0,78%. Bengalisches (Butea-) Kino ist in Alkohol weniger löslich als das Malabarkino[1]).

Kolophonium.

Herkunft: Von Amerika, Frankreich, Portugal, Rußland, Spanien kommen nur die beiden ersteren Länder als wirkliche Lieferanten in Frage. Das „amerikanische" Kolophonium wird hauptsächlich aus den Terpentinen von Pinus australis, Pinus heterophylla, auch von Pinus echinata, Pinus taeda und Pinus scropita gewonnen. Aus den diesbezüglichen Terpentinen wird neben Terpentinöl das Kolophonium durch die trockne Destillation als sekundäres Produkt erhalten. Das „französische" Kolophonium wird aus dem Bordeauxterpentin (s. d.) gewonnen.

Chemische Bestandteile: Das „amerikanische" Kolophonium besteht aus einem Resen (5—6%), der α-Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$, Schmelzp. 155°, S. Z. 176,4, V. Z. 245,80, der β-Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$, Schmelzp. 158°, S. Z. 173,60, V. Z. 189,00, der γ-Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$, Schmelzp. 153—154°, optische Drehung $[\alpha]_D = 35,75$. S. Z. 182, V. Z. 163,40. Alle drei Säuren sind isomer und unterscheiden sich untereinander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ammoncarbonat- und Sodalösung, durch die Bleisalze und Schmelzpunkte. Außerdem Bitterstoff[2]).

Eigenschaften und Identität: Die Kolophoniumsorten stellen helle, fast weiße bis dunkelbraunrote, in jedem Fall feste durchsichtige Massen dar, die spröde glasglänzend sind, ein fast weißes Pulver geben, in der Hand erweichen und in heißem Alkohol vollständig löslich sind. Die einzelnen Sorten entstehen dadurch, daß eine kurze und geringe, oder eine längere und intensivere Hitze angewandt wird.

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 157ff.

[2]) Tschirch u. Studer, Archiv d. Pharmazie **1903**, 495.

Während die hellen Sorten für wertvoller gelten und beispielsweise für pharmazeutische Zwecke als brauchbarer, ziehen andere Konsumenten die dunkleren Sorten vor; die Farbe ist für die Brauchbarkeit also nicht entscheidend, wenngleich die helleren Sorten teurer bezahlt werden.

Löst man Kolophonium in heißem Essigsäureanhydrid und fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, so tritt eine sehr schöne blutrote Färbung auf. (Storch-Morawskische Reaktion.)

Wertbestimmung: S. Z. ind. 145—185, S. Z. d. 150—185, V. Z. h. 165—195, spez. Gew. 1,045—1,085, Asche 0,02—1,5%, Wassergehalt 0,1—0,5%, C. Z. 0,54—0,56, M. Z. 0,00, A. S. Z. 155—156, A. V. Z. 251—275[1]).

Kopale.

Herkunft: Die rezenten Kopale von Coniferen, die ostafrikanischen rezentfossilen und fossilen von Trachylobiumarten, die westafrikanischen Kopale von Copaiferaarten und Guibourtiaarten, die südamerikanischen Kopale von Hymeneaarten.

Einteilung und allgemeine Eigenschaften: Der Name Kopal ist Sammelname. In England ist Anime identisch mit Kopal (vgl. hierzu sub Anime).

Das Aussehen der Kopale, ist je nachdem sie gewaschen, geschält oder naturell sind, verschieden; sie sind fast alle mehr oder weniger glasig hart, mehr oder weniger durchsichtig, von gelblicher bis roter Farbe mit oder ohne facettierte Oberfläche (Gänsehaut). Letztere ist speziell charakteristisch für den Sansibarkopal. Man unterscheidet in der Hauptsache[2]) folgende fossile, rezentfossile und rezente Sorten:

Ostafrikanische, westafrikanische, südamerikanische, ostindische und Kaurikopale.

In diese größeren Abteilungen reihen sich ungefähr folgende Sorten ein:

Ostafrikanische: Zanzibar (beste und härteste Sorte, schmilzt erst über 400° C), Mozambique, Madagaskar.

Westafrikanische: Junger Kopal von Sierra Leone, Kieselkopal von Sierra Leone, Gabon-, Loango-, Angola-, Benguela-, Kongokopal.

Benguela- und Angolakopal sind als „Ocota-Cocoto" und „Muccocotagummi" im Handel.

Amerikanische: Courbarilkopal (von Hymenea Courbaril) und Kopale von anderen Hymeneaarten, wie Hymenea admirabilis, stilbocorpa usw., auch „Anime" (s. dieses) genannt.

Ostindische: Manilakopal von Dammara orientalis (nicht Vateria). Dieser Kopal wird auch als „weißes Dammar" bezeichnet (s. Dammar).

Kaurikopal: von Dammara australis (Coniferen), wird als „neuseeländisches Dammar" und „neukaledonischer" Kopal bezeichnet.

„Weißer Sansibarkopal" oder „Sansibarkopal in Kugeln" wird in Sansibar als „Baumkopal" gehandelt und kommt unter ersterem Namen auch zu uns; derselbe ist minderwertig, ziemlich weich und rezent. Der „Chakazzikopal" kommt meist als „Sansibarkopal ohne Gänsehaut" in den Handel.

Da das Waschen der Kopale öfters an zweiter oder dritter Stelle geschieht, so hat man den Sansibarkopal auch als „Salem-" und „Bombaykopal" bezeichnet, da Nordamerika große Kopalwäschereien besitzt und viel Kopal über Bombay — wenigstens früher — in Handel kam.

Seltenere Kopale, wie Inhambane-, Accrakopal, vgl. untenstehende Literatur speziell Gilg. Nach den neueren Untersuchungen von Gilg ist der Madagaskarkopal und Sansibarkopal, die ja sehr viel übereinstimmende Eigenschaften zeigen, beide von derselben Stammpflanze (Tr. verrucosum) abzuleiten, da Trachylobium verrucosum und mossambicum identisch sind.

Nach Wiesner werden die Kopale von Kalkspat geritzt. Einige Kopale haben die Härte des Steinsalzes: Kopale von Sierra Leone, Gabon, Angola.

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 111—115.

[2]) Gilg, Chem. Revue **1898**, Heft 8 u. 9. — Zucker, Pharmaz. Ztg. **1898**, 848. — Dingler, Polytechn. Journ. **1897**, 212. — Bocquillon, Rép. de Pharm., 3. Serie, T. IX, **1897**, Nr. 8. — Wiesner, Die techn. verw. Bals.-Harze, Gummiharze **1869**, 144—168 und die neueste Auflage dieses Werkes.

Härter als Steinsalz, aber noch weicher als Kupfervitriol sind: Kopale von Sansibar und Mozambique.

Weicher als Steinsalz sind: Benguela-, Kauri-, Manilakopal.

Die Härteskala ist somit folgende: 1. Kopal von Sansibar, 2. Mozambique, 3. Sierra Leone (Kieselkopal), 4. Gabon-, 5. Angola-, 6. Benguela-, 7. Kauri-, 8. Manila- und 9. Courbarilkopal.

Die ostafrikanischen Kopale sind meist fossil, die westafrikanischen größtenteils rezentfossil, der Kaurikopal rezentfossil, die südamerikanischen Kopale rezent, über die indischen Kopale ist etwas Sicheres in dieser Richtung noch nicht bekannt.

Nach Worlée rechnen zu den „harten" Kopalen: Sansibar-, Sierra Leone-, Benguela-, Angolakopal. Zu den „weichen": westindischer Kugel-, Kauri- und Manilakopal.

Nach Zucker sind harte Kopale: Sansibar-, Sierra Leone-, Benguela- und Angolakopal, und weiche Kopale: Accrakopal, Manila- und Kaurikopal.

Alle Kopale werden sowohl nach Farbe, weiß, hell- bis dunkelrot und danach, ob sie naturell, geschält, halb geschält sind usw., im Handel unterschieden. Die Unterscheidung wirklicher Kopale von Harzen der Coniferen und Dipterocarpeen und Bernstein vgl. K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 121.

Chemische Bestandteile der Kopale:[1]) I. Rezente Kopale: **Kaurikopal**, der neuseeländische Kopal von der Kaurifichte Dammara australis. Bitterstoff, weiterhin, Kaurinsäure, krystallinisch, Schmelzp. 192°, $C_{10}H_{16}O_2$, Mol.-Gewicht 170. α-Kaurolsäure, durch Blei fällbar, sintert bei 75° und schmilzt bei 81—83°, einbasisch, $C_{12}H_{20}O_2$. Die durch Blei nicht fällbare β-Kaurolsäure sintert bei 78° und schmilzt bei 85—87°; sie ist der ersteren isomer und einbasisch. Kaurinolsäure, sintert bei 125° und schmilzt bei 128—130°, $C_{17}H_{34}O_2$; Kauronolsäure, sintert bei 80° und schmilzt bei 86—89°; Kauroresen, bei ca. 63° schmelzend; ätherisches Öl vom spez. Gew. 0,835 mit einem in Nadeln krystallisierenden Körper der Formel $C_9H_{16}O_2$[2]).

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,109, des neukaledonischen 1,115, S. Z. d. 103—106, S. Z. ind. 106—112, V. Z. k. 112—117, V. Z. h. 112—117, J. Z. 45,72[3]).

Manilakopal: von Dammara orientalis, Philippinen; die Stammpflanze ist nicht Vateria indica, sondern Dammara orientalis. Chemische Bestandteile: Bitterstoff; Mancopalinsäure, krystallinisch, in fast allen Lösungsmitteln löslich, Schmelzp. 170°, $C_8H_{12}O_2$, Mol.-Gewicht 137. Mancopalensäure, Schmelzp. 100—105°, einbasisch, $C_8H_{14}O_2$; α-Mancopalolsäure, amorph, optisch inaktiv, Schmelzp. 85—90°, $C_{10}H_{18}O_2$; β-Mancopalolsäure, ähnlich der α-Säure, Schmelzp. 85—88°, isomer der α-Säure, einbasisch. Mancopaloresen, Schmelzp. 80—85°, $C_{20}H_{32}O$. Ätherisches Öl, Siedep. 165—170°, spez. Gewicht 0,840[4]).

Wertbestimmung: Klar löslich in 80proz. Chloralhydratlösung. S. Z. d. 134,4, S. Z. ind. 170—173, V. Z. k. 190,4, V. Z. h. 187—190, J. Z. 55,37[5]).

II. Fossile und fossil-rezente Kopale: Ostafrikanische Kopale von Trachylobiumarten:

Deutsch-ostafrikanischer Kopal: ist noch nicht näher chemisch untersucht; der wichtigste ist der Lindikopal.

Inhambanekopal: soll von Copaiba conjugata stammen und ähnelt dem westafrikanischen Accrakopal; chemisch nicht untersucht.

Madagaskarkopal: soll von Trachylobium verrucosum stammen; chemisch nicht untersucht.

Mozambiquekopal: soll auch von Trachylobium verrucosum kommen. Ähnelt dem Sansibar, ist aber weniger hart. Chemisch nicht untersucht.

Sansibarkopal: das rezentfossile Harz von Trachylobium verrucosum; der Sansibarkopal enthält: Trachylolsäure, Schmelzp. 165° resp. bei der krystallinischen Säure bei 168°, $C_{54}H_{85}O_3OH(COOH)_2$ (80%), Isotrachylolsäure $C_{54}H_{85}O_3OH(COOH)_2$, Schmelzp. 105—107° (4%), α-Kopalresen, $C_{41}H_{86}O_4$ und β-Kopalresen, $C_{25}H_{38}O_4$ (zusammen 6%). Verunreinigungen (0,42%), Asche (0,12%), Bitterstoff und ätherisches Öl (9,46%), Trachylol- und Isotrachylolsäure sind durch ihre verschiedene Löslichkeit, Verhalten gegen Bleiacetat und Schmelzpunkt zu unterscheiden[6]).

[1]) Einteilung nach Tschirch vgl. Harze und Harzbehälter, S. 725ff., 758ff.
[2]) Tschirch u. Niederstadt, Archiv d. Pharmazie **1902**, 145.
[3]) Vgl. auch K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 119ff.
[4]) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **1902**, 202.
[5]) Vgl. auch K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 119ff.
[6]) Tschirch u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **1896**, 553.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 60—65[1]).

Westafrikanische Kopale von Copaifera- und Guibourtiaarten:

Angolakopal: In Ätheralkohol unlöslich 47,5%, aus der ätherischen Lösung gingen an Kali 25%; sonst chemisch nichts Näheres bekannt.

Wertbestimmung: S. Z. d. 57—60, V. Z. h. 133—136, geschmolzen liegen die Werte niedriger[2]).

Accrakopal: In Alkoholäther 47,5% unlöslich, aus der ätherischen Lösung gingen an Kali 25%; Accrakopalsäure $C_{21}H_{34}O_3$, α- und β-Accrakopalolsäure, α- und β-Accrakopalensäure, Accrakopaloresen $C_{15}H_{36}O_6$ und ätherisches Öl[3]).

Wertbestimmung: S. Z. d. 72—84, V. Z. h. 129—138.

Benguelakopal: In Ätheralkohol unlöslich 36%, aus der ätherischen Lösung gingen an Kali 21,5%. Aus der Ätherlösung wurde die Bengukopalsäure $C_{19}H_{30}O_2$ isoliert; außerdem: α-Bengukopalresen und ätherisches Öl, Siedep. 148—155°; weiterhin Bengukopalolsäure $C_{21}H_{32}O_3$ und β-Bengukopalresen $C_{22}H_{36}O_2$ ätherunlöslich[4]).

Beninkopal: In Alkoholäther 37,5% unlöslich, aus der ätherischen Lösung gingen an Kali 15%. Beninkopalsäure $C_{17}H_{32}O_4$, α- und β-Beninkopalolsäure, Beninkopalensäure $C_{27}H_{48}O_2$, α- und β-Beninkopaloresen, endlich ätherisches Öl[5]).

Kongokopal: Soll von Copaifera Demensii stammen. In Alkoholäther 42,5%, aus der ätherischen Lösung gingen 28% an Kali. Neuerdings isoliert: Kongokopalsäure $C_{19}H_{30}O_2$, ätherlöslich; α-Kongokopalresen, ätherisches Öl, Siedep. 165—168°; weiterhin Kongokopalolsäure $C_{22}H_{34}O_3$, ätherlöslich und β-Kongokopalolresen, ätherunlöslich[5]).

Gabunkopal: Spez. Gew. 1,073, chemisch nichts bekannt.

Kamerunkopal: Spez. Gew. 1,08, Härte des Steinsalzes, in Alkoholäther 42,5% unlöslich, aus der ätherischen Lösung gingen 15% an Kali. Sonst chemisch nichts bekannt.

Loangokopal (auch weißer Angola genannt): In Alkoholäther 37,5% löslich, aus der ätherischen Lösung gingen an Kali 35%. Spez. Gew. 1,064. Chemisch nichts bekannt.

Sierra-Leone-Kopal: Soll von Guibourtia copallifera stammen. In Alkoholäther 45% unlöslich, aus der ätherischen Lösung gingen 14% an Kali[2]).

Südamerikanische Kopale: Hymenea-Brasilkopale sollen von Hymenea Courbaril und anderen stammen. Chemisch ist nichts Näheres bekannt[6]).

Fossiler Javakopal: Ist nach K. Dieterich ein Produkt, das dem Kopal nicht näher steht und in der Härte zwischen Angola- und Benguelakopal einzureihen ist. Er sintert bei 160—170° und beginnt bei 175° zu schmelzen. Spez. Gew. 1,033—1,041, Asche bis 2,5%; er enthält Bitterstoff, kein ätherisches Öl; S. Z. d. 4,5—5,07, V. Z. h. 14—18[7]).

Kaukasischer Kopal: Ist in fossilem Harz in Südkaukasien (Schucha) in gelblichdunkelbraunen Stücken gefunden worden. Er beginnt über 200° zu schmelzen und ist erst bei 250° geschmolzen. Es wurde eine durchsichtige und eine undurchsichtige Sorte beobachtet[8]).

Ladanum.

Herkunft: Cistus cypricus und andere Cistineen, Cypern, Kreta, Südeuropa.

Chemische Bestandteile: Das „Cyprische Ladanum" in massa enthält Harz (86%), ätherisches Öl (7%), Wachs, erdige Teile und Verunreinigungen, wie Haare (6%), Extraktivstoffe (1%) (nach Guibourt).

Das sog. „Ladanum in tortis" (gewundenes) enthält Harz (20%), Wachs (1,9%), Apfelsäure (0,6%), Gummi (3,6%), eisenhaltigen Sand, ätherisches Öl (i. s. 73%) (nach Pelletier).

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 122—123.

[2]) Über die Wertbestimmung, Härteskala, spez. Gewichte usw. vgl. K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 116ff. (daselbst auch die meiste Literatur über Wertbestimmung) und Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 758ff., wo sich auch die übrige Literatur, soweit vorhanden, wie Beschreibung der einzelnen Sorten findet.

[3]) Tschirch u. Kahan, Archiv d. Pharmazie **1910**, Heft 6, 450.

[4]) Engel, Farben-Ztg. **15**, S. 132, 171, 216, 304 [1909].

[5]) Tschirch u. Kahan, Archiv d. Pharmazie **1910**, Heft 6, 442.

[6]) Betreffs Wertbestimmung vgl. Worstall, Amer. Chem. Soc. **1903**.

[7]) K. Dieterich, Pharmaz. Post **1905**, Nr. 40.

[8]) Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Industrie **1909**, Heft 16, 72.

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Während früher das „Ladanum" oder „Labdanum" vielfach verwendet wurde und als ein schön riechendes, an ätherischem Öl reiches Harz beliebt war, ist heute nur mehr „Ladanum usu Candia", also ein kretisches Produkt im Handel, welches sehr unrein ist und, wie fast alle jetzt im Handel befindlichen Ladana, zum größten Teil ein Kunstprodukt darstellt. Früher gewann man das Ladanum auf eine originelle Weise, indem man die Schafherden unter den Cistussträuchern durchtrieb und das an den Haaren kleben gebliebene Harz ablas. Hiervon stammen auch die von Guibourt gefundenen Haare. Die im deutschen und französischen Handel befindlichen Ladana sind heute von einander sehr verschieden, was wieder darauf deutet, daß ganz reine Sorten verschwunden und Kunstprodukte an ihre Stelle getreten sind.

Das Ladanum stellt dunkelbraune oder schwarze zähe, zwischen den Fingern erweichende, im frischen Bruch graue, sich bald schwärzende Stücke dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol fast ganz löslich sind. Der Geruch ist, besonders vom ätherischen Öl, angenehm, ambraartig, der Geschmack balsamisch brennend.

Das „Ladanum in Stangen", wie es früher im Handel war, soll von Cistus ladaniferus kommen und sehr unrein sein.

Wertbestimmung: Die meisten Sorten dürften heute Kunstprodukte sein. Französische Handelsware: S. Z. d. 90—91, E. Z. 116—120, V. Z. h. 206—212. Deutsche Handelsware: S. Z. d. 51—54, E. Z. 161—168, V. Z. h. 216—221. Ladanum usu Candia: S. Z. d. 113 bis 114, E. Z. 87—88, V. Z. h. 201—203[1]).

Laretiaharz.

Herkunft: Gummiharz von Laretia acaulis, Umbelliferen, Chile.

Chemische Bestandteile: Ist dem Galbanum ähnlich und enthält Umbelliferon, sowie ein bei 160° übergehendes Terpen. Die Umbelliferonreaktion ist schwächer wie bei Galbanum[2]).

Mastix.

Herkunft: Der Chiosmastix stammt von Pistacia lentiscus, Anacardiaceen, Mittelmeergebiet, auf Chios kultiviert.

Chemische Bestandteile: Freie Harzsäuren, und zwar α-Masticinsäure, $C_{23}H_{36}O_4$, amorph, durch Blei fällbar, in 1 proz. Ammoncarbonat löslich, einbasisch, optisch inaktiv, Schmelzpunkt 90—91°.

β-Masticinsäure, in 1 proz. Ammoncarbonat löslich, durch Blei nicht fällbar, der ersteren isomer, Schmelzp. 89,5—90,5°, optisch inaktiv, amorph, einbasisch. Beide Säuren betragen zusammen 4%. In 1 proz. Sodalösung löslich: die krystallinische Masticolsäure, $C_{23}H_{36}O_4$ (0,5%), Mol.-Gewicht 372, isomer mit ersterer Säure, einbasisch, durch Blei fällbar. α-Masticonsäure (20%), amorph, $C_{32}H_{48}O_4$, durch Blei fällbar, Schmelzp. 96—96,5°. β-Masticonsäure, durch Blei nicht fällbar (18%), $C_{32}H_{48}O_4$, Schmelzp. 91—92°, einbasisch. Bitterstoff (5,5%) Ätherisches Öl (2%) und α- und β-Masticoresen; das erstere α-Masticoresen, $C_{35}H_{56}O_4$ ist in Alkohol löslich und beträgt 30% der Droge, das β-Masticoresen (Masticin) ist in Alkohol unlöslich und beträgt 20% vom Mastix. Mastix ist also ein Resenharz[3]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Das „levantinische Chiosmastix", also die gewöhnliche Handelssorte, stellt rundliche blaßgelbe Körner (Tränen) dar, die hart, von muscheligem Bruch sind und beim Kauen — zum Unterschied von Sandarak — erweichen; fast völlig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Ölen, zum größten Teil unlöslich in Petroläther. Das levantinische Chiosmastix ist in Äther fast ganz löslich, die Lösung wird aber durch Alkohol getrübt, im Gegensatz zu „Bombaymastix".

Von Pistacia terebinthina kommt ein mastixähnlicher Balsam: „der Chiosterpentin" (s. Terpentine) und das „nordafrikanische Mastix"; „indischer Bombaymastix" — wenig im Handel — stammt von zentralasiatischen Pistaciaarten (Pistacia cabulica und Khinjak). Ein Mastixersatz ist auch der „Gommartgummi" von Bursera gummifera,

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 163—164.
[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 358.
[3]) Tschirch u. Reutter, Archiv d. Pharmazie **1904**, 104.

der wohl eher zu den Elemisorten zu rechnen ist (s. Elemi). Der Name Gommart stammt daher, daß Bursera gummifera „Gommier" genannt wird, in Jamaika hingegen „Birch-tree". Bursera gummifera gehört zu den sog. „Incense Trees" = Weihrauchbäumen (vgl. auch Weihrauch). Das früher sog. „amerikanische Mastix" stammt von Schinus molle, einer mexikanischen Anacardiacee. Das amerikanische Mastix ist zu den Gummiharzen zu zählen, weiß oder farblos, von bitterem und scharfem Geschmack; es schmilzt bei 40° und gibt mit Wasser eine Emulsion. Das Harz daraus soll abführend wirken. Das „türkische Mastix" dürfte nicht im Handel sein.

Wertbestimmung: Chiosmastix: S. Z. ind. 44—65, Bombaymastix 110—140. Türkisches Mastix: 90—90,5, M. Z. von Chiosmastix 0—1,9 [1]).

Mekkabalsam.

Herkunft: Balsamodendron gileadense, Burseraceen, Arabien.

Chemische Bestandteile: Ätherisches Öl (10%), dessen Hauptmenge bei 153—157° übergeht. Dieser Anteil ist farblos, dünnflüssig und riecht sehr nach Terpentinöl. Harz (70%), unlösliches Harz (Burserin) (12%), bitteres Extrakt (4%) und fremde Verunreinigungen (1%); außerdem Bitterstoff und Resene; wahrscheinlich auch Harzsäuren [2]).

Eigenschaften und Identität: Je nach dem Alter ein heller, dünnflüssiger oder zäher, dicker, dunkelgelber bis brauner Balsam von höchst angenehm aromatischem Geruch (frisch) oder von terpentinartigem Geruch (alt). Er löst sich klar in Äther, Aceton, Eisessig, trübe in Alkohol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

In Bombay ist der „Gileadbalsam" unter dem Namen „Balasán-Ka-tél" bekannt und wird als „Duhnul-balasán" aus Arabien importiert. Das Holz des Balsambaumes (Balsamodendron opobalsamum) ist in Indien unter dem Namen „Xylobalsamum", die Früchte als „Carpobalsamum" bekannt.

Hier dürfte auch der „Baume à cochon", der wie Benzoe, Elemi und Copaivabalsam riecht, zu erwähnen sein; derselbe soll von Hedwigia balsamifera stammen, von dem auch (vgl. Antillen-Copaivabalsam) der „Hedwickiabalsam" — wahrscheinlich mit dem Baume à cochon identisch — hergeleitet wird; vgl. auch sub Elemi.

Wertbestimmung: S. Z. d. 40—62, E. Z. 81—101, V. Z. k. 140—144 [3]).

Myrrha.

1. Heerabolmyrrha.

Herkunft: Gummiharz von Commiphoraarten, Nordostafrika.

Chemische Bestandteile: α-Heerabomyrrhol, graugelbes, amorphes Pulver, sintert bei 158° und schmilzt bei 165°: $C_{17}H_{24}O_5$; β-Heerabomyrrhol, amorphes, graugelbes Pulver, sintert bei 116° und ist bei 142° geschmolzen: $C_{19}H_{28}O_4$. Heeraboresen, sintert bei 98° und ist bei 104° geschmolzen: $C_{29}H_{40}O_4$, unlöslich in Petroläther; weiterhin α-Heerabomyrrholol, graubraunes Pulver, das bei 207° zu sintern beginnt und bei 220° geschmolzen ist, Formel: $C_{15}H_{22}O_7$ resp. $C_{30}H_{44}O_{14}$. β-Heerabomyrrholol, gelbbraunes Pulver, sintert bei 205° und ist bei 213° geschmolzen: $C_{29}H_{36}O_{10}$. Ätherisches Öl vom spez. Gew. 1,046, leicht verharzend; Gummi, Enzym, Verunreinigungen und Feuchtigkeit [4]).

Eigenschaften und Identität: Nußgroße Körner oder Massen von gelblichroter Farbe, Bruch fettglänzend, kleinkörnig, nicht glatt und großmuschelig. Wasser gibt eine weiße Emulsion, Alkohol löst nur das Harz; stark riechend, nachhaltig bitter und kratzig schmeckend. Die Heerabolmyrrhe ist die sog. „männliche Myrrhe". Werden 10 Tropfen des ätherischen Auszuges in einer Porzellanschale verdampft, so erhält man einen Rückstand, der durch Bromdampf, Salzsäuredampf schmutzig violettrot, durch Salpetersäuredämpfe kirschrot gefärbt wird.

Wertbestimmung: S. Z. d. 25,48, E. Z. 204,12, V. Z. k. 229,60, alkohollösliche Anteile 20%, M. Z. 13,2—13,6 [5]).

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 167.

[2]) Tschirch u. Baur, Archiv d. Pharmazie **1895**, 240.

[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 75.

[4]) Tschirch u. Bergmann, Archiv d. Pharmazie **1905**, 641.

[5]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 251; Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1897**, Heft 8.

2. Bisabolmyrrha.

Herkunft: Gummiharz, vielleicht von Commiphora erythraea, Somaliland.

Chemische Bestandteile: Harz (21,5%), aus einem Resen, dem Bisaboresen $(C_{29}H_{47}O_6)_2$, einem neutralen Harz von Aldehyd- oder Ketoncharakter, $C_{20}H_{32}O_4$ und zwei freien und zwei gebundenen Säuren bestehend, die unter die Bisabomyrrhole und Bisabomyrrhole zu rechnen sind. Ätherisches Öl (7,8%), bestehend aus einem Ester einer Fettsäure, einem Chironol ähnlichen Körper $(C_{56}H_{96}O)_n$ und einem Terpen, dem Bisabolen; weiterhin Gummi und Bitterstoff; die weibliche Bisabolmyrrhe ist nicht so bitter wie die Heerabolmyrrhe[1]).

Eigenschaften und Identität: Diese Myrrhe ist milder im Geschmack und Geruch wie die Handelsmyrrhe und gibt die Bromreaktion nicht. Charakteristisch ist hingegen folgende Reaktion von Tucholka: Sechs Tropfen eines Petrolätherauszuges 1 : 15 werden mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet: es entsteht an der Berührungsfläche eine rosenrote Zone.

Wertbestimmung: S. Z. d. 20,06, E. Z. 125,54, V. Z. k. 145,60, alkohollösliche Anteile 50%[2]).

3. Andere Myrrhensorten.

Andere Myrrhensorten, wie „arabische Myrrhe“, „Meetiyamyrrhe“, „persische Myrrhe“ und „Chinaibolmyrrhe“ (Siam) sind nur für die Produktionsländer, nicht für den europäischen Handel von Interesse. Als Ersatz der Myrrhe sind von Hooper das Gummiharz von Balsamodendron Berryi, in seiner Heimat Ostindien „Mulukilivary“ genannt, empfohlen. Diese letztere Myrrhe enthält 84% Gummi, 5% Wasser und 6,6% mineralische Teile. Der Gummi ist durch Bleiacetat nicht fällbar, entgegengesetzt dem Gummi der gewöhnlichen Myrrhe; das weiche Harz ist rechtsdrehend, in Äther, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Ein ähnlicher Myrrhenersatz ist der „Bayeebalsam“, welcher das Gummiharz von Balsamodendron pubescens darstellt. Der bei der Bereitung der alkoholischen Myrrhenpräparate zurückbleibende Gummi wird technisch vielfach auf Klebgummi verarbeitet.

Olibanum. (Weihrauch.)

Herkunft: Weihrauchharz von verschiedenen Boswelliaarten, Burseraceen, Somaliküste.

Chemische Bestandteile: Gummi (20%), Bassorin (7—8%), Bitterstoff (0,5%), Reinharz und Öl (i. s. 70%). Im Harz wurde die Boswellinsäure (33% der Droge) gefunden; sie sintert bei 142° und ist bei 150° geschmolzen; sie ist sehr schwer krystallinisch zu erhalten: $C_{32}H_{52}O_4$, Mol.-Gewicht 520. Wahrscheinlich enthält diese Säure nur eine Carboxyl- und keine Hydroxylgruppen. Olibanoresen, löst sich in fast allen Lösungsmitteln, Schmelzp. bei 62°: $C_{14}H_{22}O$ [3]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Kleine tränenförmige, spröde Körner von blaßgelber, matter Farbe, außen bestäubt; in Alkohol, Äther, Chloroform, überhaupt allen Lösungsmitteln nur teilweise löslich. Beim Kauen wird der Weihrauch pulverig, erweicht dann und schmeckt etwas bitter und aromatisch.

Das „Olibanum electum“ ist die beste und reinste Sorte.

Das „Olibanum in sortis“ ist schon unreiner und entspricht ungefähr der Sorte „in massa“ bei den übrigen Gummiharzen.

Der sog. „wilde Weihrauch“, das Olibanum silvestre = „Waldweihrauch“ ist ein Fichtenharz, welches früher als Verfälschung des echten Weihrauch benutzt wurde. Das Olibanum von Boswellia Freriana und sacra (vgl. auch Elemi) ist mit „afrikanischem Elemi“ identisch und heißt „Luban-Matti“.

Richtiger wird letzteres zu den Elemi- und nicht zu den Weihrauchsorten gezählt. Die Harze anderer Boswelliaarten, wie z. B. papyrifera, thurifera, B. oblongata und B. socotrana geben dem Weihrauch ähnliche, im Handel nicht anzutreffende Harze. „Cayenneweihrauch“ von Icica heptaphylla zählt ebenfalls zu den Elemisorten.

---

[1]) W. Tucholka, Diss. Zürich 1897.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 252; Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft 1897, Heft 8.

[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 413ff.

Auch Protiumarten, wie Pr. multiflorum (heißt Paú de incenço = Weihrauchbaum), liefern Weihrauchsorten, resp. Ersatzmittel des Weihrauchs. Dieselben werden meist in Brasilien im Inlande verwendet, ebenso wie der Weihrauch der Composite Fluorensia thurifera nur in Mexiko bekannt ist.

Der „indische Weihrauch" stammt ebenfalls von einer Boswelliaart (B. serrata) und nicht, wie früher angenommen wurde, von Juniperus phoenicea, J. thurifera oder Amyris Kafal. Der Name „indisch" ist nach Kosteletzky und Hirschsohn daher zu erklären, daß indische Schiffe den Weihrauch über Ägypten und Arabien nach Europa brachten. Schon die relativ gute Übereinstimmung der betreffenden analytischen Daten beweist, daß der gewöhnliche und indische Weihrauch identisch sind.

Wertbestimmung: S. Z. ind. 30,8—50,4, E. Z. 110—170, V. Z. h. 140—230, M. Z. 5,3 bis 6,4, C. Z. 0,36[1]).

Opopanax.

1. Burseraceenopopanax.

Herkunft: Balsamodendron Kafal Kunth, Burseraceen, Persien.

Chemische Bestandteile: Resene und zwar: α-Panaxresen, geruch- und geschmacklos, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol: $C_{32}H_{54}O_2$. β-Panaxresen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Petroläther: $C_{32}H_{52}O_5$. Panaresinotannol, $C_{34}H_{50}O_8$, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Chironol, löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Aceton, konz. Schwefelsäure. Die letztere gelbrote Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Schmelzp. 176°; Chironol krystallisiert in Nadeln und sublimiert: $C_{28}H_{48}O$, Mol.-Gewicht 404. Ätherisches Öl (6,5%), Gummi- und Pflanzenreste (70%) und Harz (19%), das aus obigen Körpern besteht[2]).

2. Umbelliferenopopanax.

Herkunft: Chironium Opopanax Koch, Umbelliferen Südeuropa.

Chemische Bestandteile: In Äther lösliches Harz: Ferulasäureester des Oporesinotannols (51,80%); ätherunlösliches Harz: freies Oporesinotannol, $C_{12}H_{13}O_2OH$ (1,9%), Gummi, ein Gemisch von der annähernden Formel $C_8H_{14}O_7$ (33,782%); ätherisches Öl mit dem daraus isolierten Opanal, $C_{20}H_{10}O_7$, lange Nadelkrystalle, Schmelzp. 133—134° (8,3%), freie Ferulasäure, $C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzp. 169° (0,216%), Vanillin (0,00272%), Feuchtigkeit (2%), Bassorin und Pflanzenreste (2%) und Bitterstoffe (nach Knitl).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Das Burseraceenopopanax ist jetzt fast ausschließlich im Handel und stellt größere, kraungelbe Stücke, in die stellenweise hellere Gummikörper eingestreut sind, neben völlig weißen kleineren Stücken dar. Der Geruch ist eigenartig, etwas an Sumbul, auch an Bisabolmyrrhe erinnernd. Manche Sorten haben einen wunderbar schönen Geruch, der sofort den Wert dieser Sorten für die Parfümeriebranche erkennen läßt. Das Parfüm, welches als „Opopanax" im Handel ist, soll mit dem Gummiharz nichts zu tun haben, sondern nach Holmes das ätherische Öl von Commiphora Kataf sein. Der Name „Myrrhe" ist von dem Parfüm, als von einer der Myrrhe nahestehenden Commiphoraart stammend, schließlich auch auf das Gummiharz übertragen worden, obgleich das letztere, speziell das Umbelliferen Opopanax, nichts mit Myrrhe zu tun hat.

Das Umbelliferenopopanax bildet frisch schmierige, etwas nach Levisticum und Galbanum, jedenfalls stark und unangenehm riechende Massen oder braungelbe Stücke, die stark bitter und balsamisch schmecken.

Wertbestimmung: Burseraceenopopanax: S. Z. d. 10—30, E. Z. 81—125, V. Z. h. 96 bis 152, Umbelliferenopopanax: S. Z. d. 32—58, E. Z. 105—142, V. Z. h. 137—199[3]).

Oregonbalsam.

Herkunft: Ein dem Canadabalsam ähnlicher Abietineenbalsam von Pseudotsuga mucronata, Amerika.

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 262ff.
[2]) Tschirch u. Baur, Archiv d. Pharmazie **1895**, 209.
[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 254.

Chemische Bestandteile: Linksdrehendes ätherisches Öl; Harzsäure vom Schmelzp. 156 bis 157°, vielleicht Abietinsäure. Der Balsam hat ein spez. Gew. von 0,985—1,101 und eine S. Z. von 102—116[1]).

Orizabaharz.

S. Jalapen-, Turpeth- und Scammoniumharz.

Peche.

Burgunderpech (Wasserharz, Weißpech, Resine jaune, Resine hydraté, Poix de Bourgogne, Pix burgundica).

Ist ein mit Wasser versetztes Kolophonium, welches durch den Wassergehalt wie Gallipot (vgl. Resina Pini und Tereb. cocta und Kolophonium) trübe und undurchsichtig ist.

Russisches weißes Pech (Belji var oder Sosnowa smola).

Herkunft: Abies sibirica, Rußland.

Chemische Bestandteile: Amorphe Harzsäure, außer in Petroläther in allen Harzlösungsmitteln leicht löslich, optisch inaktiv, Schmelzp. 113—115°: $C_{13}H_{20}O_2$; einbasisch. Beljiabietinsäure, Schmelzp. 153—154°, optisch inaktiv, $C_{20}H_{30}O_2$. Mol.-Gewicht 293, einbasische Säure, krystallinisch. α-Beljiabietinolsäure, mit Blei fällbar, Schmelzpunkt gegen 96°, β-Beljiabietinolsäure, durch Blei nicht fällbar, gegen 96° schmelzend; beide Säuren einbasisch und isomer: $C_{16}H_{24}O_2$. Beljoresen, in Petroläther schwer, in Alkohol unlöslich, Schmelzpunkt 168—170°: $C_{21}H_{36}O$. Ätherisches Öl (20—30%), rechtsdrehend, spez. Gew. 0,863, bei 158—165° übergehend[2]).

Eigenschaften: In allen Lösungsmitteln löslich, schwer löslich in Petroläther; kommt in Rindentüten in den Handel.

Wertbestimmung: Bis 40% Verunreinigungen; S. Z. d. 82,2—85,4, S. Z. ind. 86,5—87,9, V. Z. k. 151,2—162,4, V. Z. h. 162,9—175, J. Z. 74,1—75,4[2]).

Schwarzwälder-, Thüringer- und Vogtländerpech.

Über die Art der Gewinnung und Eigenschaften vgl. Tschirch, Harze und Harzbehälter S. 606—609; über die chemischen Bestandteile ist Näheres noch nicht bekannt.

Wurzelpech.

Wird nach Angaben von Wiesner in Böhmen gesammelt und bildet nach Tschirch harte, spröde gelbe Fließen, die sich zwischen Rinde und Holzkörper der Wurzeln verschiedener Pinusarten finden. Das Wurzelpech schmeckt bitter und ist ganz krystallinisch. Über die chemischen Bestandteile ist Näheres nicht bekannt.

Perubalsame.

Herkunft: Myroxylon Pereirae, Papilionaceen, westliches Nordamerika.

Chemische Bestandteile: Cinnamein oder Perubalsamöl (62—75%). Das Cinnamein ist eine Mischung von Benzoesäurebenzylester und Zimtsäurebenzylester, ersterer scheint meist zu überwiegen. Freie Zimtsäure, Vanillin. Das schwer verseifbare Harz ist vorwiegend Zimmtsäureperuresinotannolester: $C_{18}H_{19}O_4O \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$. Das abgeschiedene Peruresinotannol ist ein hellbraunes Pulver, in Alkohol, Aceton, Eisessig löslich und hat die Formel $C_{18}H_{20}O_5$[3]). Weiterhin wurde gefunden: das Peruviol[4]), spez. Gew. 0,886, $C_{13}H_{22}O$, und vielleicht Dihydrozimtsäure vom Schmelzp. 79—80°. Der Geruch des Perubalsams scheint durch das Cinnamein und das Peruviol bedingt zu sein.

---

[1]) Pharmac. Review **1904**, 293.

[2]) Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **1902**, 584.

[3]) Tschirch u. Trog, Archiv d. Pharmazie **1894**, 70.

[4]) Thoms, Archiv d. Pharmazie **1899**, 271.

Der freiwillig, nicht durch Schwelen aus dem Baum gewonnene naturelle Balsam hat nach Tschirch und Germann[1]) den Charakter eines Gummiharzes mit ca. 77,5% Harz und 17% Gummi. Das Produkt ist frei von Zimtsäure und enthält wahrscheinlich Myroxylin, $C_{38}H_{34}O_{10}$. Schmelzp. 59°. Der Perubalsam gehört zu den Resinotannolharzen. „Resina de casca", von dem mit dem Perubalsambaum identischen „Oleo vermelho" stammend, soll Myroxylin und Benzoesäure enthalten.

Der weiße Perubalsam ist nicht im Handel, die meisten Angaben beziehen sich auf das aus den Früchten und Samen von Myroxylon gewonnene Produkt. Es wurden aus den Samen isoliert[3]): Fettsäureester, speziell Glycerinester der Stearinpalmitinsäure; in den von den Samen befreiten Hülsen das sog. Myroxocerin: Schmelzp. 75°, in heißem Alkohol und Chloroform löslich: $C_{12}H_{20}O$, wachsartig. Myroxoresen scheint mit dem Myroxocarpin identisch zu sein. Myroxofluorin: $C_{42}H_{64}O_{10}$, neutrale Blättchen, in Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig löslich; fluoresciert gelb in Schwefelsäurelösung. Schmelzp. 144°. Myroxol ein Resinol: $C_{46}H_{68}O_{10}$. Das Myroxoresen fluoresciert in Schwefelsäurelösung blau und hat die Formel $C_7H_{10}O$. Ein weiteres Resen ist das Myroxin, in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, nicht fluorescierend: $C_{23}H_{36}O$. Die weißen Perubalsame, die in Sammlungen vorhanden und untersucht wurden, scheinen Myroxocarpin zu enthalten. Thoms und Biltz fanden in einem weißen Perubalsam Myroxocerin, freie Zimtsäure und mit Zimtalkohol und Phenylpropylalkohol veresterte Zimtsäure. Der fälschlich „weißer Perubalsam" genannte „Hondurasbalsam" enthält freie Zimtsäure, Zimtsäureester des Honduroresinols; letzterer hat die Formel $C_{16}H_{26}O_2$, ist amorph und zeigt den Schmelzp. 160—165°; aromatische Alkohole, Kohlenwasserstoff und Honduroresen: C_8H_8O, Schmelzp. 200—210°[2]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Während früher auch der „weiße Perubalsam" aus den Früchten von Myroxylon Pereirae im Handel war, ist heute nur mehr der „schwarze Perubalsam" in den Listen. Derselbe stellt einen dickflüssigen, braunschwarzen, in dünnen Schichten durchsichtigen Balsam von sehr angenehmem, aromatischem Geruch und von kratzendem Geschmack dar. Derselbe ist in Alkohol, Chloroform, Essigäther fast vollständig, in anderen indifferenten Lösungsmitteln jedoch nur teilweise löslich.

Der durch Auskochen der Rinde gewonnene Balsam: „Balsamo de Cascara" oder „Tacuasonte" ist minderwertig. Ein dem offizinellen Präparat ähnlicher Balsam von Myrocarpus frondosus ist nicht im Handel, ebenso ist der sog. „trockne" Perubalsam von einer Myrospermumart stammend, verschwunden. Der weiße „indische" Perubalsam, soll mit „amerikanischem Styrax" (s. diesen) identisch sein, der „Balsamum indicum" Copaivabalsam sein und der „Balsamum indicum nigrum" dem Perubalsam des Handels entsprechen; brasil. Myrocarpusbalsam ist der Balsam von Piso (Cabureiba), vgl. Schaer[3]).

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,135—1,148, S. Z. d. 40—80, E. Z. 140—200, V. Z. k. 240—270, V. Z. h. 220—260, M. Z. 16—22, Harzester 20—28%, Cinnamein und aromatische Körper 65—77%, ätherunlösliche Anteile 1,5—4,5%[4]). Der sog. künstliche Perubalsam „Perugen" unterscheidet sich vom echten durch die K. Dieterichsche Zonenreaktion[5]).

Piscidiaharz.

Herkunft: Harz aus der Wurzelrinde von Piscidia erythrina.

Chemische Bestandteile: Das Harz „Piscidin" ist in mehrere Körper zerlegt worden, und zwar in: $C_{20}H_{22}O_7$, Schmelzp. 150—155°, und $C_{18}H_{16}O_6$, Schmelzp. 275°, weiterhin $C_{23}H_{20}O_7$, Schmelzp. 201° (enthält ebenso wie $C_{22}H_{18}O_6$, Schmelzp. 216°, zwei OCH_3-Gruppen). Weiterhin findet sich die zweibasische, aliphatische Piscidinsäure, Schmelzp. 182 bis 185°: $C_{11}H_{12}O_7 = C_9H_8O \cdot (OH)_2 \cdot (COOH)_2$[6]).

---

[1]) Germann, Diss. Bern 1897.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 322ff., daselbst auch die übrige Literatur u. Archiv d. Pharmazie **1910**, Heft 6, 420.

[3]) Schaer, Archiv d. Pharmazie **1909**, 176. — Tschirch u. Werdmüller, Archiv d. Pharmazie **1910**, Heft 6, 431.

[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 77f.

[5]) K. Dieterich, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1908**, Heft 2.

[6]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 1060—1061, daselbst auch die übrige Literatur.

Podocarpusharz.

Herkunft: Harz von Podocarpus cupressina.

Chemische Bestandteile: Podocarpinsäure, eine rechtsdrehende Harzsäure vom Schmelzpunkt 187—188°: $C_6H_2 \cdot OH \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot C_9H_{15} = C_{17}H_{22}O_3$ (nach Oudemans)[1]).

Rasamalaharz.

Herkunft: Das Harz von Altingia excelsa, Noronha, Stryax ähnliches Harz: Kindaiharz.

Chemische Bestandteile: Zimtsäure, Benzaldehyd, Zimtaldehyd[2]).

Eigenschaften und Identität: Die gelbe Sorte, zu obigen Untersuchungen benützt (Rasamala bodas), ist von aromatischem Geruch, an Zimt, Pfeffer und Terpentin erinnernd; Schmelzp. ca. 65—80°; in Alkohol zum Teil, in Äther zum größten Teil, in Aceton wenig löslich. Der „Burmese Styrax" oder „Nantayok" enthält Styrol und Styracin; auch ein anderer, „White cristalline Balsam from Tenasserim" von Altingia excelsa, wird erwähnt; letzterer gibt bei der Verseifung Zimtsäure[3]).

Resina Pini und Fichtenharze.

1. Resina Pini von Pinus silvestris.

Herkunft: Pinus silvestris, Finland.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff, Silveolsäure, Schmelzp. 138°, optisch inaktiv, krystallinisch, durch Blei nicht fällbar, in fast allen Lösungsmitteln löslich: $C_{14}H_{20}O_2$. Mol.-Gewicht 212, einbasische Säure. Die Hauptmenge der Harzsäure (58—60%) ist amorph und besteht aus α-Silvinolsäure, Schmelzp. 90°, sintert bei 85°, durch Blei fällbar, einbasisch: $C_{15}H_{26}O_2$ und β-Silvinolsäure, sintert bei 89° und schmilzt bei 95°: $C_{14}H_{24}O_2$; erstere ist ein Homologes der durch Blei nicht fällbaren β-Silvinolsäure. Silvoresen: Schmelzp. 58—60°, nicht analysenrein dargestellt (20—21%). Ätherisches Öl (15%), bei 155—163° übergehend, spez. Gew. 0,840[4]).

Eigenschaften: Das Kiefernharz enthält bis 25% Pflanzenreste und ist in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Wasser löslich.

Wertbestimmung: S. Z. d. 156,8—165,2, S. Z. ind. 156,8—162,4, V. Z. k. 156,8, V. Z. h. 159,6—162,4[4]).

2. Resina Pini von Pinus Strobus.

Herkunft: Pinus Strobus, Schweiz.

Chemische Bestandteile: Abietinsäure vom Schmelzp. 165°[5]).

Das Weymutkiefernharz ist nicht im Handel.

3. Fichtenharz von Picea vulgaris.

Herkunft und chemische Bestandteile: Das Fichtenharz wurde früher (vgl. auch Juraterpentin) in der Schweiz, Vogtland, Thüringen von der Rottanne gewonnen; es enthält jedenfalls zwei Harzsäuren, die α- und β-Kolophonsäure genannt wurden und die nach Tschirch Pimarsäuren sein dürften[6]).

Das „Resina pini" oder „Fichtenharz" des Handels stellt Mischungen der Harze von Pinus pinaster, Pinus picea (obiges eigentliches Fichtenharz), Pinus silvestris, Larix europaea u. a. m. dar.

Eigenschaften: Während die als „Resina pini" bezeichneten Harze von mehr harter Konsistenz sind, sind die ebenfalls von Pinusarten stammenden gewöhnlichen Terpentine (s. diese) von weicher balsamähnlicher Konsistenz.

Das naturelle Fichtenharz ist eine klebrige, gelbliche, mit Unreinigkeiten vermengte Masse von terpentinähnlichem Geruch.

---

1) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 174—176, 536.
2) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 317ff.
3) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 321.
4) Tschirch u. Niederstadt, Archiv d. Pharmazie **1901**, 167.
5) Ducommun, Thèse Bern 1885; vgl. Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 593.
6) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 598, daselbst auch die übrige Literatur.

Das „Gallipot“, weiterhin das „Resina pini raffinata“ (Terebinthina cocta der Apotheker), „Resina alba“, „Pix alba“, „Burgunderpech“ sind undurchsichtige, krystallinische Massen mit wenig oder gar keinem ätherischen Öl, aber mit wechselndem Gehalt an Wasser und von wechselnder Farbe. Die beiden letzteren Eigenschaften sind von der Länge der Erhitzungsdauer und der Höhe der Schmelztemperatur und Wassergehalt abhängig. Das „Barras“ ist nur äußerlich unrein, sonst wie das naturelle Fichtenharz. Das „Scharrharz“ ist „österreichischer Terpentin“ (s. diesen).

Die an der Schwarzföhre an der Grenze zwischen Lache und Rinde entstehenden Überwallungen sind mit einem eigentümlichen Harz überdeckt, dem „Überwallungsharz“ (s. dieses).

Wertbestimmung: S. Z. d. 149,8—159,13, V. Z. h. 163,23—179,67 für die rohen Harze. Verlust bei 100° bis zu 12%, Asche bis über 1%. Das Resina pini depurata: S. Z. d. 102,6 [1]).

4. Siebenbürgisches Resina pini.

Herkunft: Picea vulgaris, Siebenbürgen.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff, Picipimarsäure, in Petroläther unlöslich, optisch inaktiv, Schmelzp. 130—135°: $C_{12}H_{20}O_2$, einbasisch; Piceapimarsäure, krystallinisch, Schmelzpunkt 145°, löst sich in fast allen Harzlösungsmitteln: $C_{20}H_{30}O_2$, Mol.-Gewicht 296. Weiterhin die amorphe α-Picipimarolsäure, mit Blei ausfallend, Schmelzp. 95—96°: $C_{18}H_{28}O_2$ und die mit Blei nicht ausfallende β-Picipimarolsäure, Schmelzp. 93—94°, beide isomer und einbasisch. Picoresen in fast allen Harzlösungsmitteln löslich, wenig löslich in Petroläther, Schmelzp. 90 bis 95°. Ätherisches Öl, spez. Gew. 0,870 (30%), bei 175—180° übergehend [2]).

Eigenschaften: Unsauberes Gemenge von Harz, Holz und Nadeln, Geruch etwas an Vanillin erinnernd.

Wertbestimmung: S. Z. d. 114,8, S. Z. ind. 123,2, V. Z. k. 126,6—128,8, V. Z. h. 128,8, J. Z. 54,36 [2]).

5. Waldweihrauch.

Unter diesem Namen kommen die erhärteten, sehr geruchreichen Harzkörner von jungen Fichten-, Tannen-, Kieferwaldungen in Handel. Der „wilde Weihrauch“ ist dem Olibanum ähnlich und steht dem echten Weihrauch (s. Olibanum) näher.

6. Rimuharz.

Herkunft: Dacrydium cupressinum, Neuseeland.

Chemische Bestandteile: Rimusäure, Schmelzp. 192—193°, krystallinisch, linksdrehend: $C_{16}H_{20}O_3$. Die Rimusäure ist der Podocarpinsäure homolog [3]).

Das Rimuharz gehört als Coniferenharz in die Abteilung der Resina pini resp. Fichtenharze.

Rübenharz.

Herkunft: Das Harz der Zuckerrübe.

Chemische Bestandteile: Die Rübenharzsäure, krystallinisch [4]).

Sagapen.

Herkunft: Nicht genau bekannt, jedenfalls eine persische Umbellifere, welche das Gummiharz liefert.

Chemische Bestandteile: Ätherlösliches Harz (56,8%), Gummi (23,3%), Wasser (3,5%), Verunreinigungen (10%), ätherisches, schwefelhaltiges Öl (5,8%). Im Reinharz: freies Umbelliferon (0,11—0,15%), gebundenes Umbelliferon (15,7%), und zwar als Umbelliferon-Sagaresinotannolester (ca. 40,0%). Das Sagaresinotannol hat die Formel: $C_{24}H_{27}O_4 \cdot OH$ [5]); konz. Salpetersäure oxydiert das Sagaresinotannol zu Styphninsäure; betr. Umbelliferon vgl. Galbanum.

---

1) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 269ff.

2) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **1902**, 272.

3) Easterfield u. Aston, Trans. New Zealand Institut **1903**, 483. — Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 619.

4) Chem. Centralbl. **1898**, I, 621.

5) Tschirch u. Hohenadel, Archiv d. Pharmazie **1895**, 259.

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Dunkelbraune Massen mit zahlreichen weißen Stücken von spröder Konsistenz, in der Hand erweichend und knetbar. Der Geruch erinnert schwach an Galbanum, nähert sich jedoch auch dem Stinkasant. Das Sagapen gibt wie Galbanum (s. dieses) die Umbelliferonreaktion. Die ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt, zeigt rotviolette Farbe. In Äther, Alkohol, Alkalien und Schwefelsäure ist Sagapen löslich. Im Handel waren früher besonders die „persische Sorte in massa" und die „levantinische in Tränen". Heute ist Sagapen fast ganz vom Markte verschwunden.

Wertbestimmung: S. Z. d. 13—15, E. Z. 31—40, V. Z. h. 45—54 [1]).

Sandarak.

Herkunft: Afrikanischer Sandarak von Callitris quadrivalvis, Coniferen, Nordwestafrika.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff und geringe Mengen ätherisches Öl, bei 152—159° übergehend. Sandaracolsäure, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, verdünnter Kalilauge, unlöslich in Toluol, Benzol, Petroläther, Chloroform; die Säure krystallisiert schwer; Schmelzpunkt 140° : $C_{44}H_{64}O_4 \cdot OH \cdot COOH$. Callitrolsäure, Krystalle vom Schmelzp. 248°, in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, verdünntem Kalicarbonat und konz. Kalilauge (Unterschied von der Sandaracolsäure) löslich; unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform: $C_{62}H_{80}O_8$, Mol.-Gewicht 921; diese Säure ist zweibasisch [2]).

Sandaracinsäure $C_{22}H_{34}O_3$, amorph, in den üblichen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Chloroform und Petroläther, schmilzt bei 186—188°, optisch inaktiv. Sandaracinolsäure, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, zersetzt sich bei 265—275°: $C_{24}H_{36}O_3$. Eine durch Blei nicht fällbare Säure, die Sandarocopimarsäure, lange Krystallnadeln, Schmelzpunkt 170°, nur unlöslich in Petroläther; ist mit der Henryschen i-Pimarsäure identisch: $C_{20}H_{30}O_2$. Sandarocoresen, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, unlöslich in Petroläther und Alkalien (3,3%): $C_{22}H_{36}O_2$ [3]). Die verschiedenen Sandaraksorten zeigen auch verschiedene chemische Zusammensetzung.

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Der gewöhnliche „afrikanische (Marokko) Mogador-Sandarak" stellt ziemlich lange gelbliche, beim Kauen nicht erweichende, sondern pulverig zerfallende (zum Unterschied von Mastix, welches erweicht), außen weiß bestäubte, durchsichtige glasglänzende Stücke und Körner dar; völlig löslich in Alkohol und Äther, nur teilweise löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl und Petroläther, zum kleineren Teil löslich in Benzol; „australischer und tasmanischer Sandarak", von anderen Callitrisarten, ist ebenso wie „westindischer Sandarak", dessen Abstammung zweifelhaft ist, so gut wie nicht im Handel. Dasselbe gilt von dem sog. „deutschen Sandarak", einem Harz in Körnern, welches sich zuweilen unter der Rinde des Wacholders findet. Auch als weiche Kopale sind einzelne Sandaraksorten, wie z. B. australischer Sandarak im Handel. Die australischen Sandaraksorten unterscheiden sich durch die viel höhere Löslichkeit in Petroläther.

Wertbestimmung: Afrikanischer Sandarak: Spez. Gew. 1,078—1,088, in Petroläther löslich 7—8%, S. Z. d. 97—144, S. Z. ind. 130—160, C. Z. 0,43—0,74. Australische Sandaraksorten S. Z. ind. 129—157, bis zu 35% in Petroläther löslich; kleinasiatischer Sandarak, S. Z. ind. 179,01—179,71 [4]).

Sarcocaulonharz.

Herkunft: Harz von Sarcocaulon Patersoni und Burmanni, Geraniaceen, Südafrika.

Chemische Bestandteile: Glycerid einer Fettsäure, welche der Palmitin-Stearinsäure homolog ist; die Fettsäure krystallisiert und schmilzt bei 73—74°; weiterhin ein Körper der Formel $C_{13}H_{24}O_2$, ein wachsartiger und ein Fehlingsche Lösung reduzierender Körper [5]).

Eigenschaften: Das Harz stellt charakteristische Harzmäntel dar, welche die Stengeloberfläche umhüllen.

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 255ff.
[2]) Tschirch u. Balzer, Archiv d. Pharmazie **1896**, 289.
[3]) Tschirch u. Wolff, Diss. Bern 1906.
[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 172ff.
[5]) Tschirch u. Schulz, vgl. Harze und Harzbehälter, S. 1059.

Scammonium.

Herkunft: Convolvulus Scammonia L., Convolvulaceen, Aleppo, Smyrna.

Chemische Bestandteile: Da das Scammonium von Aleppo, wie das von Smyrna sehr unrein ist, wird meist das künstliche, aus der Wurzel hergestellte „Resina Scammonium“ verwendet und gehandelt.

In der Hauptsache enthält dasselbe Scammonin: $C_{34}H_{56}O_{16}$, welches nach Spirgatis mit dem Jalapin-Orizabin identisch sein soll. Das Jalapin liefert bei der Behandlung mit Basen Jalapinsäure, die wie die Turpethinsäure in Äther unlöslich ist (vgl. Jalapenharz).

Eigenschaften und Handelssorten: Das „Scammonium von Aleppo“ oder „usu Aleppo“ stellt leichte, undurchsichtige, rauhe, mehr oder minder scharfkantige Stücke von grünlich-aschgrauer Farbe dar; im Bruch ist das Harz schwach wachsglänzend, nicht fettig; der Geschmack ist stark unangenehm kratzend; mit Wasser gibt das Harz eine Emulsion.

Das „Scammonium in Tränen“, eine sehr reine Sorte, ist nicht mehr im Handel.

Das „Scammonium von Smyrna“ bildet dichte schwere Stücke und Kuchen von dunkler, fast schwarzer Farbe, im Bruch wachsglänzend; mit Wasser gibt das Harz keine Emulsion. Das Aleppo-Scammonium steht, vorausgesetzt, daß es rein ist, an Wert noch über dem Smyrna-Scammonium.

Das „französische Scammonium“ von Cynanchum acutum ist nicht mehr im Handel.

Da alle Scammoniumsorten, besonders auch das aus Aleppo sehr unrein sind, so wird das pharmazeutisch aus der Wurzel von Convolvulus Scammonia hergestellte „Resina Scammonium“ meist an Stelle der naturellen Harze gehandelt; dasselbe kommt in außen matten, an der Bruchstelle glänzenden Stücken oder Stangen vor, ist in Alkohol löslich und von aromatischem Geruch (vgl. hierzu Jalapenharz).

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,107—1,160, Wassergehalt 2—5%, S. Z. d. 8—14, E. Z. 171—172, V. Z. h. 180—185[1]). Die Verseifungszahl soll vor allem maßgebend sein[2]).

Schellack (Stocklack).

Herkunft: Produkt der Lackschildlaus Coccus Lacca Keor auf Croton lacciferum (bihar tree), Euphorbiaceen, Ficus religiosa (pepel tree), Artocarpeen, Butea frondosa[3]) und andere Buteaarten (Papilionaceen), und auf Chenopodium anthelminticum (stinking weed), Ceylon, Antillen, Hinterindien.

Chemische Bestandteile: Wachs (6%), bestehend aus Myricyl- und Cerylalkohol, frei und gebunden an Melissyl-Cerotin-Öl- und Palmitinsäure. Farbstoff (6,5%), identisch mit R. E. Schmidts Laccainsäure; Reinharz (74,5%), hiervon 65% ätherunlöslich, 35% ätherlöslich; Rückstand (9,5%); Wassergehalt (3,5%). Der obige ätherunlösliche Anteil vom Reinharz ist der Resinotannolester der Aleuritinsäure; die Aleuritinsäure ist einbasisch: $C_{12}H_{25}O_2 \cdot COOH$. Sie ist löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Toluol, Chloroform, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Schmelzp 101,5°, krystallinisch, Mol.-Gewicht 202 und 217 gefunden, 246 berechnet. Das Resinotannol ist ein unbeständiger Körper. Der ätherlösliche Anteil des Reinharzes enthält freie Säuren, wahrscheinlich Fettsäuren, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, ein Resen (1,5%) und ca. 1% vom Reinharz das Erythrolaccin. Dasselbe ist krystallinisch und sublimiert in prachtvoll roten Nadeln. Die Schwefelsäurelösung ist blau, Formel $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. Der Körper ist also den Anthrachinonderivaten zuzuzählen und zeigt Beziehungen zum Chinalizarin. Der gebleichte Schellack ist meist wachsfrei, chlorhaltig und enthält auch Ester der Aleuritinsäure. Die Bleichung bringt eine Zersetzung des Erythrolaccins hervor[4]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Der „Stocklack“ wird vom Farbstoff befreit, welcher dann als „Lac-Dye“ in den Handel kommt. Der farbstoffarme, harzige Rückstand wird je nach seiner Farbe als „Tafellack = Lacca in tabulis“ oder „Körner-

---

[1]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 178ff. — Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 886ff.

[2]) Amer. Journ. of Pharmacy **81**, 160 [1909]; Apoth.-Ztg. **1909**, Nr. 102, 958.

[3]) Dieser Gummilack von Butea ist nicht zu verwechseln mit dem bengalischen Kino (siehe Kino), ebenfalls von Butea frondosa; dieses Kino ist das Harz vom Stamm.

[4]) Tschirch u. Farner, Archiv d. Pharmazie **1899**, 35.

lack = Lacca in granis" gehandelt. Der ganz „weiße, gebleichte Lack" kommt in gedrehten Stangen als „Lacca alba" in den Handel und ist am reinsten, farbstoffärmsten und wertvollsten. Die Farbe obiger Sorten schwankt zwischen weiß und dunkelrotbraun. Der Schellack findet bekanntlich in der Lackfabrikation ausgedehnte Verwendung.

Der sog. „Arizona - Schellack" oder „Sonoragummi" stammt von Larrea mexicana (Zygophylleen); andererseits liefert auch Mimosa laccifera nach Hartwich einen „Sonoragummi", der als Körnerlack durch das Insekt Carteria mexicana erzeugt wird.

Wertbestimmung: S. Z. d. 43—67, E. Z. 111—144, V. Z. h. 173—205 für halbgebleichten Schellack, S. Z. d. 73—81, E. Z. 102—148, V. Z. h. 176—222 für ganz gebleichten Schellack[1]).

Silphiumharz.

Herkunft: Harz aus Stamm und Blättern einer nordamerikanischen Composite Silphium laciniatum.

Chemische Bestandteile: Soll 37% Harzsäure und 19% Terpene enthalten; dabei Wachs und Zucker. Tschirch rechnet dieses Harz zu den Resinolsäureharzen[2])[3]).

Styrax.

Herkunft: Liquidambar orientalis M., Hamamelideen, Kleinasien.

Chemische Bestandteile: Styrol $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$, Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$, Styracin = Zimtsäurezimtester $C_9H_7O_2 \cdot C_9H_9$, Zimtsäurephenylpropylester $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOCH_2CH_2CHC_6H_5$, Zimtsäureäthylester $C_9H_7O_2 \cdot C_2H_5$, Vanillin (nach K. Dieterich), Äthylvanillin (nach von Miller), α- und β-Storesin $C_{35}H_{55}(OH)_3$; amorphes Harz; Spuren Benzoesäure und Zimtsäurestoresinester (nach v. Miller); Storesinol $C_{16}H_{25} \cdot O \cdot OH$, isomer mit Benzoresinol $C_8H_{13}O$, Schmelzp. 156—161°, Mol.-Gewicht 236. Das α- und β-Storesinol Miller sind wahrscheinlich nach Tschirch halbverseifte Produkte; der Harzester vom Styrax; das Storaresin ist sonach $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COO \cdot C_{16}H_{25}O$ (36%)[4]).

Der amerikanische Styrax von L. styraciflua enthält: Styrol, Styracin, sauerstoffhaltiges Öl, Zimtsäurephenylpropylester und Storesin (nach v. Miller). Nach Tschirch besteht der amerikanische Styrax = Sweet Gum aus freier Zimtsäure, Vanillin, Styracin, Zimtsäureäthylester, Zimtsäurephenylpropylester, Styresinol $C_{16}H_{26}O_2$, Mol.-Gewicht 233; letzteres ist isomer mit Storesinol und Benzoresinol; Schmelzp. 161—162°; endlich auch Styrol[5]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Der gewöhnliche, kleinasiatische Styrax ist ein trüber, wasserhaltiger, zäher, klebriger, grauer Balsam, der gewürzhaft kratzend schmeckt und benzoeartig riecht. In Benzol, Petroläther ist er teilweise, in Äther, Alkohol fast vollständig löslich. Unter dem Mikroskop zeigt er Krystalle. Im Altertum verstand man unter „Styrax" auch das Harz von Styrax officinalis; aus diesem Grunde findet man diesen Baum heute noch öfters — jedoch fälschlich — als Styraxlieferant angegeben (vgl. w. u. sub „Styrax calamitus"). Der mit Äther „gereinigte Styrax" ist trübe, ziemlich dick, bald krystallinisch erstarrend, hellbraun; der mit Benzol, Benzin, Alkohol gereinigte von hell-dunkelbrauner Farbe und dickflüssiger Konsistenz. Ein sog. „kolierter Styrax" ist ein von den gröberen Verunreinigungen und Wasser befreiter Rohstyrax, der in der Mitte zwischen letzteren und dem gereinigten Styrax steht. Ein „Styrax cum oleo olivarum" dient in öliger Lösung resp. Emulsion zur bequemen Dispensation und Verwendung in den Apotheken.

Der „amerikanische Styrax" ist als „Sweet - Gum" in Amerika bekannt und stammt von Liq. styraciflua; derselbe wird meist zum Kauen verwendet. Nach Guibourt ist dieser Balsam identisch mit dem weißen (indischen) Perubalsam (vgl. dort). Auch Microstemon (Anacardiaceen) liefert einen Styraxbalsam, der jedoch nur im Inland gegen Psoriasis verwendet wird. Die bei der Gewinnung des Styrax zurückbleibenden, ausgepreßten Rindenreste werden als Räuchermittel unter dem Namen „Styrax Calamitus" verwendet; auch geht unter diesem Namen ein Gemisch von Sägemehl und Styrax. Früher war auch

---

[1]) K. Dieterich, Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Industrie, **1901**, Heft 12 u. 13; Analyse der Harze, S. 181ff.

[2]) Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, S. 310.

[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 805.

[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 288ff.

[5]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 308ff.

unter obigem Namen und zwar als Räuchermittel das Harz von Styrax officinalis im Handel. „Fossiler Styrax“[1]) soll mit Siegburgit identisch sein[1]). Über „Burmese-Storax“ siehe Rasamalaharz.

Wertbestimmung: Orientalischer Styrax: Rohstyrax Wasser 26—41%, in Alkohol löslich 57—65%, in Alkohol unlöslich 1—3%, S. Z. d. 40—70, V. Z. k. 104—185, Asche bis 4%. Gereinigter Styrax: Wasser 5—10%, Asche 0,5%, S. Z. d. 70—90, V. Z. k. 135—180. Kolierter Styrax: Wasser 27—35%, Asche bis 1%, S. Z. d. 70, V. Z. k. 105—110[2]). Amerikan. Styrax: S. Z. 89,3, V. Z. 192,7, E. Z. 103,4, in Äther unlöslich 3,12%[3]).

Tacamahak.

Herkunft: Nicht sicher bekannt, da unter dem Sammelnamen „Tacamahak“ auch verschiedene Elemisorten verstanden werden. Das amerikanische und westindische T. soll von Icica heptaphyllum und Elaphyrumarten (Burseraceen), das ostindische von Calophyllum Inophyllum und das Bourbon-T. von Calophyllum Tacamahaca stammen.

Chemische Bestandteile: Ein sogenanntes „echtes“ Tacamahak wurde (unbekannter Herkunft) von Saal und Tschirch untersucht[4]) und gefunden: Gummi (3%), Tacamahinsäure (0,5%) amorph, weiß, löslich in fast allen Harzlösungsmitteln, Schmelzp. 95°, optisch inaktiv, einbasisch, Formel: $C_{43}H_{72}O_2$. Tacamaholsäure $C_{15}H_{26}O_2$, einbasisch, der vorigen ähnlich, Schmelzp. 104—106° (0,5% von der Droge). α-Tacoresen $C_{21}H_{34}O$, Schmelzp. 93—95°, in verdünntem Alkohol unlöslich; β-Tacoresen, in verdünntem Alkohol löslich: $C_{15}H_{26}O$, Schmelzp. 82°; ätherisches Öl (3%), Bitterstoff (1/2%), Verunreinigungen 10%[4]). Verschiedene Tacamahaksorten enthalten Amyrin, Schmelzp. 170—172° $C_{30}H_{50}O$[5]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Tacamahak wird im allgemeinen als „westindische Anime“ bezeichnet, trotzdem Anime (s. diese und sub Elemi) wohl ähnliche, aber entschieden andere Harzkörper sind.

Das „ostindische Tacamahak“ (alba, orientalis) stellt ein gelbliches, graubraunes, halb durchsichtiges, fettglänzendes, weiches und klebriges Harz von lavendelartigem Geruch und gewürzhaft bitterem Geschmack dar.

Das „Bourbon-Tacamahak“ oder der „Marienbalsam“ ist ein weiches, dunkelblaugrünes, klebendes, etwas nach Foenum graecum riechendes, in Alkohol nur teilweise lösliches Harz; dasselbe soll mit „Carannaharz“ (s. dort) identisch sein, was jedoch neuerdings bestritten wird.

Das „amerikanische Tacamahak“ (occidentalis) ist ein festes Harz, aus größeren und kleineren Stücken bestehend, etwas durchscheinend, braun, leicht zerbrechlich, auf dem Bruch flach und glänzend. Heute ist nur mehr „Tacamahaca alba“ im Handel anzutreffen. Ein dem Tacamahaca ähnliches Harz von Calophyllum Calaba ist unter dem Namen „Resina Ocuje“ bekannt, jedoch nicht im Handel.

Wertbestimmung: Bourbon-Tacamahak: S. Z. d. 38—39, E. Z. 68—78, V. Z. h. 106 bis 107. Westindisches Tacamahak S. Z. d. 20—27, E. Z. 68—95, V. Z. h. 96—122. Ostindisches Tacamahak: S. Z. d. 21—34, E. Z. 32—66, V. Z. h. 58—88[6]).

Tampikoharz.

Das Harz aus der Tampicojalape; siehe Jalapenharz.

Terpentine.

Herkunft: Pinus Pinaster, P. australis, P. Laricio, P. Cembra, P. halepensis, P. silvestris, P. Strobus, P. longifolia, Larix decidua u. a. m.

---

[1]) Bericht d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1884**, 2742.
[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 185ff.
[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 308ff.
[4]) Tschirch u. Saal, Archiv d. Pharmazie **1904**, 395.
[5]) Vgl. hierzu „Elemi“.
[6]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 202.

Assam-Birma-Terpentin.

Herkunft: Pinus Khasiana und P. Merkusii, Assam, Birma.

Chemische Bestandteile: Der Terpentin von P. Khasiana ist eine graue, dicke Masse, der von P. Merkusii dünnflüssiger. Der „Assam-Terpentin" enthält 13%, der „Birma-Terpentin" 19% ätherisches Öl. Das Khasiana-Öl dreht +36°, 28, das Öl von P. Merkusii +31°, 45[1]).

Bordeauxterpentin.

Herkunft: Pinus Pinaster, Frankreich.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff, Pimarinsäure, homolog der Picea-Pimarsäure; einbasische Säure: $C_{14}H_{22}O_2$, Schmelzp. 118—119°, Pimarsäure: $C_{20}H_{30}O_2$, Schmelzp. 144—146°, einbasisch, Mol.-Gewicht 291; die durch Ausschüttelung gewonnene Pimarsäure ist wie bei anderen Coniferenharzsäuren optisch inaktiv. α-Pimarolsäure (48—50%), Schmelzp. 90—91°: $C_{18}H_{26}O_2$.

β-Pimarolsäure, Schmelzp. 89—90°: $C_{18}H_{26}O_2$; beide Säuren sind optisch inaktiv, einbasisch, untereinander isomer und der Pimarsäure homolog. Bordoresen (5—6%) weich, nicht näher zu charakterisieren. Ätherisches Öl, bei 150—157° siedend, spez. Gew. 0,865 (28—29%)[2]).

Eigenschaften: Der Bordeauxterpentin ist trübe, klärt sich beim Erwärmen, scheidet aber dann beim Stehen körnige Krystalle aus.

Wertbestimmung: S. Z. d. 122,9—123,67, S. Z. ind. 123,6—124,01, V. Z. k. 126,3 und 126,4, V. Z. h. 125,7—126,4[2]).

Chiosterpentin.

Herkunft: Pistacia Terebinthus, Anacardiaceen, Chios und Cypern.

Chemische Bestandteile: Harz (83—88%), rechtsdrehendes, ätherisches Öl (9—12%) und Spuren Bernsteinsäure (?). Das ätherische Öl riecht nach Terpentinöl, Campher, Macis und hat das spez. Gew. 0,868—0,869[3]).

Eigenschaften: Der Chiosterpentin schmeckt schwach bitter, aromatisch, nicht scharf und ist in Äther und Alkohol fast völlig löslich.

Wertbestimmung: S. Z. d. 47—53, V. Z. h. 66—70[4]).

Japanischer Terpentin.

Herkunft: Pinus Thunbergii, Japan.

Chemische Bestandteile: Resen (2%), ätherisches Öl (10%), bei 162—175° übergehend. Japopininsäure (14,1%) amorph, Schmelzp. 155°: $C_{14}H_{22}O_2$. Japopinolsäure, Schmelzp. 153°, krystallinisch: $C_{17}H_{26}O_2$. Japopinitolsäure, amorph, in Petroläther unlöslich: $C_{14}H_{20}O_2$, Schmelzp. 75—80°[5]).

Eigenschaften: Honigkonsistenz, ganz krystallinisch, in fast allen Lösungsmitteln klar löslich, in Toluol und Essigsäure trübe löslich.

Wertbestimmung: S. Z. d. 149,52—150,08, S. Z. ind. 153,32, V. Z. k. 229—235, V. Z. h. 238—241[3]).

Juraterpentin.

Herkunft: Picea vulgaris, Schweiz.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff; Picea-Pimarinsäure, optisch inaktiv, Schmelzpunkt 130—132°, einbasisch: $C_{13}H_{20}O_2$, Picea-Pimarsäure (homolog der Pimarinsäure des Bordeauxterpentins und identisch mit der Pimarsäure aus Bordeauxterpentin): $C_{20}H_{30}O_2$. Schmelzp. 144—145°, optisch inaktiv, einbasisch, Mol.-Gewicht 305.

α-Pimarolsäure, sintert bei 90°, Schmelzp. 95°: $C_{25}H_{44}O_2$, einbasisch, optisch inaktiv und β-Pimarolsäure, Schmelzp. 94°, beide isomer.

Juroresen: Schmelzp. 169—170°: $C_{21}H_{36}O$, wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Alkohol, Aceton, Eisessig[6]).

---

[1]) Vgl. Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 594—595.
[2]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **1900**, 630.
[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 482—483.
[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 215—216.
[5]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 595—596.
[6]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **1900**, 616.

Eigenschaften: Schmieriges, ziemlich unreines Gemenge von Terpentin und 1/3 Unreinigkeiten; in fast allen Lösungsmitteln löslich, in Petroläther nur zum Teil.

Wertbestimmung: S. Z. d. 114—127, S. Z. ind. 115—127, V. Z. k. 117—130, V. Z. h. 116—131.

Karpathenterpentin.

Herkunft: Pinus Cembra, Karpathen.

Chemische Bestandteile: Nichts Näheres bekannt; der Terpentin soll nach Wacholderöl riechen, hell sein und dem Straßburger Terpentin nahestehen.

Lärchenterpentin (Venetianischer Terpentin).

Herkunft: Larix decidua, Tirol.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff; Phlobaphen; Laricinolsäure (4—5%), bei 135—136° sinternd, bei 140° schmelzend, in fast allen Harzlösungsmitteln löslich, optisch inaktiv, krystallinisch: $C_{19}H_{28}O_2$, Mol.-Gewicht 278. α-Larinolsäure, durch Blei fällbar, Schmelzp. 80—81°, optisch inaktiv: $C_{18}H_{26}O_2$, amorph; β-Larinolsäure, durch Blei nicht fällbar. Schmelzp. 85 bis 86°, optisch inaktiv, mit ersterer isomer. Resen (15%) in fester Form nicht zu erhalten. Ätherisches Öl, nach Muskat riechend, spez. Gew. 0,872, aus einem leichter flüchtigen Anteil (15—16%) und einem schwerer flüchtigen bestehend (5—6% vom Balsam). Ersterer siedet zwischen 155 und 170°, letzterer bei 190°[1]).

Eigenschaften: Der Balsam ist honigartig und wird nicht fest, auch gibt er keine krystallinischen Ausscheidungen; er ist klar und etwas fluorescierend. Der „Pâte de térébenthine de Venise" ist in Frankreich nicht der venetianische, sondern geklärter Bordeauxterpentin. Das Lärchenharz kommt nur selten in den Handel, meist als Terpentin.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,091—1,185; das Harz dreht rechts, das ätherische Öl links, der ganze Terpentin rechts.

S. Z. d. 68—101, S. Z. ind. 70—72, V. Z. k. 128—134, V. Z. h. 81—145[2]).

Nordamerikanischer Terpentin (Scrape oder hard gum).

Herkunft: Pinus australis und P. heterophylla, Nordamerika.

Chemische Bestandteile: Bei der trocknen Destillation wurden Essigsäure, Bernsteinsäure und Reten $C_{18}H_{18}$, Krystallblättchen, Schmelzp. 98°, erhalten. Im Terpentin selbst: Bitterstoff; an 1 proz. Ammoncarbonatlösung gehen 5% des Harzes, und zwar ein Gemisch amorpher (2) Säuren, die bei 110° als Gemisch schmelzen. An Natriumcarbonatlösung gehen 59—64% vom Reinharz, und zwar die Palabietinsäure, krystallinisch, Schmelzp. 153—154° resp. 160°.

Diese Säure ist in den Harzlösungsmitteln löslich: $C_{19}H_{28}O_2$ (vielleicht $C_{20}H_{30}O_2$), Mol.-Gewicht 294.

α-Palabietinolsäure, durch Blei fällbar und die β-Palabietinolsäure, durch Blei nicht fällbar; weiße, amorphe Pulver, sintern bei 90° und schmelzen gegen 95° vollständig: $C_{16}H_{24}O_2$. Beide Säuren sind isomer und einbasisch. Paloresen, flüssig, hellbraun, schwach fluorescierend (10%). Das ätherische Öl hat Terpentinölgeruch und spez. Gew. 0,864; der Siedepunkt liegt zwischen 155 und 172°, das Öl (20—25%) dreht rechts, während Rohharz und Palabietinsäure links drehen[3]).

Eigenschaften: Der Terpentin ist ein Gemenge von weichem Harz mit Unreinigkeiten, leicht in Äther, in Petroläther unvollständig löslich.

Wertbestimmung: S. Z. d. 79—82, S. Z. ind. 81—90, V. Z. k. 147—150, V. Z. h. 165 bis 178, J. Z. 87,56—88,23[3]).

Österreichischer Terpentin (Scharrharz).

Herkunft: Pinus Laricio, Niederösterreich.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff, weiterhin Lariciopininsäure, in den meisten Harzlösungsmitteln löslich, optisch inaktiv, Schmelzp. 80°: $C_{21}H_{30}O_3$. Laricopinonsäure, Schmelzpunkt 97°, krystallinisch, optisch inaktiv: $C_{20}H_{28}O_4$, Mol.-Gewcht 332. Laricopinoresen (2%) ist analysenrein nicht zu erhalten, es ist in 80 proz. Chloralhydratlösung löslich. Die trockne

---

[1]) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **1900**, 387.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 211 ff.

[3]) Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **1902**, 568.

Destillation der mit Kalihydrat ausgeschüttelten Gesamtharzsäuren lieferte Reten: $C_{18}H_{18}$, Schmelzp. 98,5. Ätherisches Öl (35%), siedet zwischen 154° und 164°, Hauptmenge geht zwischen 155° und 160° über; spez. Gew. 0,872[1]).

Eigenschaften: Zäher undurchsichtiger Balsam, Honigkonsistenz, terpentinöläbnlicher Geruch, von bitterem, kratzendem Geschmack. Der trübe Bodensatz zeigt Krystalle, in fast allen Harzlösungsmitteln löslich, schwer löslich in Petroläther. Ein ölarmes „Scharrharz" ist das „Gallipot", ein sehr unreines Produkt, das sog. Baras, vgl. Res. Pini-Fichtenharze.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,875, S. Z. d. 113,2, S. Z. ind. 117,6, V. Z. k. 113,2, V. Z. h. 125,1.

Portugiesischer Terpentin.

Wird in der Provinz Estremadura gewonnen, und zwar von Seestrandfichten; chemisch nicht näher untersucht; vgl. Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 560.

Terpentin und Harz von Pinus halepensis (Aleppische Kiefer), Griechenland.

Chemische Bestandteile des Harzes: Halepopininsäure, Schmelzp. 70—72°, durch Bleiacetat nicht fällbar, einbasisch: $C_{14}H_{22}O_2$ resp. $C_{21}H_{32}O_3$.

Halepopinitolsäure, mit Blei nicht fällbar, Schmelzp. 78—80°, amorph, in Petroläther nicht löslich: $C_{16}H_{26}O_2$ resp. $C_{15}H_{24}O_2$, einbasisch. Halepopinolsäure, krystallinisch, durch Blei fällbar, fast unlöslich in Petroläther, Schmelzp. 148°, einbasisch: $C_{17}H_{26}O_2$ resp. $C_{16}H_{24}O_2$. Ätherisches Öl (20%), spez. Gew. 0,897, Hauptmenge bei 150—155° übergehend. Außerdem ein nicht rein herzustellendes Resen[2]).

Das griechische Harz, wie es in Griechenland zur Herstellung des Resinatweines verwendet wird, besteht nach Comninos und Tschirch aus 78,57% Kolophonium, 17,04% Terpentinöl; es zeigt 14,04% Verlust bei 100°, Asche 0,14%, S. Z. d. 149,0, E. Z. 6, V. Z. h. 155. Das Terpentinöl aus dem griechischen Harz: Spez. Gew. 1,8672, Polarisation +73,4, Siedep. 155 bis 157°, J. Z. 357.

Eigenschaften: Das Harz von Pinus halepensis ist in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und fast allen Harzlösungsmitteln löslich, wenig löslich in Petroläther.

Wertbestimmung: S. Z. d. 125,9, S. Z. ind. 131,75, V. Z. k. 145,31.

Abietene (Pinus Jeffreyi-Harz).

Unter diesem Namen soll das Harz von Pinus Jeffreyi aus der südlichen Sierra und in den San Bernardino Mountains in den Handel kommen. Nach Schorlemer und Thorpe soll dasselbe Heptan enthalten[3]).

Aceite de abeto-Terpentin.

Herkunft: Terpentin von Pinus religiosa, Mexiko.

Chemische Bestandteile: Er soll Abietin- und Bernsteinsäure enthalten.

Eigenschaften: Angenehm nach Citrone riechender, scharf bitter schmeckender Terpentin; wird nach Tschirch oft durch „Ocote-Terpentin" von Pinus Teocote ersetzt[4]).

Pinus longifolia-Terpentin.

Herkunft: Pinus longifolia, Himalaya.

Chemische Bestandteile: 75% Harz, 10% ätherisches Öl; bei 138—140° schmelzende Harzsäure mit S. Z. 142, E. Z. 13, V. Z. 155[5]).

Russischer Terpentin.

Herkunft: Terpentin von Pinus silvestris (?) und Larix sibirica, Gouvernement Archangeljsk.

Chemische Bestandteile: Krystallinische Harzsäure $C_{40}H_{58}O_5$, Schmelzp. 143°[6]).

---

[1]) Tschirch u. Schmidt, Archiv d. Pharmazie **1903**, 570.
[2]) Tschirch u. Schulz, in Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 587ff.
[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 579; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **217**, 149.
[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 593, daselbst auch die übrige Literatur.
[5]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 593, daselbst auch die weitere Literatur.
[6]) Vgl. Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 613, daselbst auch die übrige Literatur.

Straßburger Terpentin (Tereb. argentoratensis, Térébenthine au citron).

Herkunft: Abies pectinata, Elsaß.

Chemische Bestandteile: Bitterstoff, Abieninsäure, weißes Pulver, Schmelzp. 114—115°: $C_{13}H_{20}O_2$, einbasisch. Abietolsäure, krystallinisch, sintert bei 136°, ist erst bei 152—153° geschmolzen: $C_{20}H_{28}O_2$, Mol.-Gewicht 283. α-Abietinolsäure, durch Blei fällbar, Schmelzp. 95 bis 96°, einbasisch: $C_{16}H_{24}O_2$. β-Abietinolsäure, Schmelzp. 93—94°, einbasisch, durch Blei nicht fällbar. Abietoresen, in Alkohol unlöslich, Schmelzp. 168—169°: $C_{19}H_{30}O$. Ätherisches Öl (ca. 30%), größtenteils bei 148—165° übergehend, spez. Gew. 0,860[1]).

Eigenschaften: Terpentin von der Konsistenz eines dicken, bräunlichen Sirups, angenehm nach Melisse und Citrone riechend; scharf und bitter schmeckend. In fast allen Lösungsmitteln ganz, teilweise in Aceton, Petroläther, Alkohol löslich.

Wertbestimmung: Spez. Gew. 1,12, S. Z. d. 78,4—84, S. Z. ind. 81,2—86,8, V. Z. k. 140 bis 145, V. Z. h. 151,2—154.

Terebinthina cocta (Resina Pini raffinata).

Der stark wasserhaltige, bei der Gewinnung des Terpentinöls aus Terpentinen verbleibende Destillationsrückstand wird unter obigem Namen gehandelt; wasserfrei und ungeschmolzen ist das Produkt Kolophonium. (Vgl. dort und unter Resina Pini).

Thapsiaharz.

Herkunft: Thapsia garganica L., Umbelliferen, Nordafrika, Südeuropa.

Chemische Bestandteile: Die Pflanze enthält einen Milchsaft, der einen in Blättchen krystallisierenden, stickstofffreien, blasenziehenden Körper vom Schmelzp. 87° enthält; ferner Caprylsäure und die zweibasische Thapsiasäure: $C_{14}H_{28}(COOH)_2$; Tafeln vom Schmelzp. 123 bis 124°, leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther. Das im Handel befindliche, wirksame, französische Extrakt der Wurzel enthält Thapsiasäure, ätherisches Öl, 66% Harz, Euphorbon, Cholesterin, Isocholesterin, Gummi, Fett, aliphatische Säuren, ein Terpen, bei 180° siedend, ein Camphen, bei 170° siedend und Wasser; das Euphorbon dürfte von einer Beimischung von Euphorbium herrühren (nach Canzoneri)[2]).

Eigenschaften, Identität und Handelssorten: Das Harz der Pflanze, resp. der Wurzel, stellt ein dunkles, nicht durchsichtiges, meist wasserhaltiges, trübes Extrakt dar, welches höchst unangenehm riecht, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther zum größten Teil, in Benzin und Petroläther nur teilweise löslich ist. Zur Extraktion wird meist Wasser und Alkohol verwendet, auch wird das Extrakt von Thapsia villosa und Euphorbium beigemengt. Das Extrakt von Thapsia villosa enthält auch scharfe, in Petroläther lösliche Stoffe, jedoch ist die Wirkung milder wie bei Thapsia garganica. Die echten französischen Handelssorten sind augenblicklich wirksamer als die durch den deutschen Handel bezogenen.

Wertbestimmung: Wassergehalt 7—10%, Asche 0,16—0,415%, in Petroläther löslich 19—26%, V. Z. h. von diesem Anteil auf 1 g: 251—360; in Alkohol löslich 83—90%, V. Z. h. von diesem Anteil 367—405; in Alkohol unlöslich 0—2,4%, G. V. Z. 336—384[3]).

Tolubalsam.

Herkunft: Balsam von Myroxylon toluiferum, Papilionaceen, Südamerika.

Chemische Bestandteile: Der Tolubalsam gehört nach Tschirch zu den Tannolresinen und enthält: Cinnamein, wie im Perubalsam, aus Benzoesäurebenzylester und Zimtsäurebenzylester bestehend, nur scheint beim Tolubalsam die Menge des letzteren zwar geringer als die des ersteren zu sein, aber höher als im Perubalsam (vgl. dort). Zimtsäure und Benzoesäure frei, Vanillin. Das Harz-Toluresin besteht aus Zimt- und Benzoesäuretoluresinotannolester, ersterer in überwiegender Menge: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot O \cdot C_{16}H_{14}O_3 \cdot O \cdot CH_3$. Das Toluresinotannol hat die Formel $C_{16}H_{14}O_3 \cdot OCH_3 \cdot OH$ und ist dem Peruresinotannol homolog. Es sintert unter 200° und zersetzt sich bei 200°; es stellt ein neutrales Pulver dar, in Alkalien, Alkohol, Aceton, Eisessig, kaum in Chloroform, Benzol, Toluol und Äther löslich[4]).

---

[1]) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **1900**, 411.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 832, daselbst auch Literatur. — K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 203; Pharmaz. Centralhalle **1899**, 261.

[3]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 203.

[4]) Tschirch u. Oberländer, Archiv d. Pharmazie **1894**, 559.

Eigenschaften und Identität: In frischem Zustand ist der Balsam braungelb, in dünnen Schichten vollständig durchsichtig, ohne Krystalle. Ältere Ware ist erhärtet und unter dem Mikroskop krystallinisch; ein solcher Balsam ist rötlichbraun, schmilzt bei 60—65° und schmeckt aromatisch, kratzend. In Alkohol, Chloroform, Alkalien ist er löslich. Die alkoholische Lösung reagiert sauer. Die Ansicht, daß Schwefelkohlenstoff denselben gar nicht löst, ist nicht haltbar, da auch Balsame existieren, die große Mengen an Schwefelkohlenstoff abgeben. Der Balsam gibt die K. Dieterichsche Zonenreaktion[1]).

Wertbestimmung: S. Z. d. 114—159, E. Z. 31—41, V. Z. h. 155—188, M. Z. 41,6—46,8[2]).

Turpethharz.

Herkunft: Ipomoea Turpethum R. Brown, Convolvulaceen, Ostindien.

Chemische Bestandteile: Das Harz „Turpethin" soll mit dem Scammonin in der Zusammensetzung identisch sein; richtiger ist es in der Zusammensetzung identisch mit dem im Jalapenharz gefundenen Orizabin = Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ (nach Spirgatis). Nach Spirgatis ist das Scammonin wieder identisch mit Orizabin = Jalapin. Das Turpethin ist nach Spirgatis ein Glykosid von der Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$. Das Turpethin gibt oxydiert Turpethinsäure, Methylcrotonsäure, Spuren Ameisensäure und eine einbasische Säure $C_{10}H_{18}O_4$[3]). Das Harz zählt nach Tschirch zu den Glucoresinen.

Eigenschaften und Handelssorten: Braungelbes, fast geruchloses Harz, von bitterem und scharfem Geschmack, leicht löslich in Weingeist, nicht löslich in Äther. Im Handel ist das aus der Wurzel extrahierte Harz, welches in Stangen geformt wird.

Wertbestimmung: S. Z. d. 20—24, E. Z. 137—141, V. Z. h. 160—164[4]).

Überwallungsharze.

Überwallungsharze der Coniferen: Überwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricio) enthält 4% Kaffeesäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH = CH \cdot COOH$ (der Umbellsäure isomer), 1% Ferulasäure $C_6H_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$ (vgl. Asa foetida); Spuren Vanillin; α-Harz ein Gemisch von Abietinsäurepinoresinolester (zum größeren Teil) und Paracumarsäurepinoresinolester (zum kleineren Teil). Weiterhin Pinoresinol $C_{17}H_{12}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$, krystallinisch, Schmelzp. 122°, Mol.-Gewicht 344. β-Harz in Äther unlöslich, ist als Ester der Paracumarsäure und des Pinoresinotannols $C_{30}H_{28}O_4(OCH_3)_2(OH)_3$ aufzufassen.

Das Überwallungsharz der Lärche (Larix decidua) enthält Kaffeesäure und Vanillin; Abietinsäure und Lariciresinol, verschieden vom Lariciresinol der Schwarzföhre und Fichte. Das isolierte Lariciresinol besitzt die Zusammensetzung: $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$, Schmelzp. 169°, Mol.-Gewicht 304—378, berechnet 346. Von den vier vorhandenen freien Hydroxylgruppen haben zwei phenolischen und zwei alkoholischen Charakter. Beim Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid wurde ein Tetraacetylderivat $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, das bei 160° schmilzt, erhalten, und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium läßt sich das Triacetylprodukt $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$ gewinnen, das bei 92° schmilzt. Außerdem wurden noch zwei Derivate des Lariciresinols dargestellt, nämlich der Dimethyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_4(OH)_2$ und der Diäthyläther von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2 \cdot (OC_2H_5)_2(OH)_2$. Das Überwallungsharz der Fichte (Picea vulgaris) enthält das gleiche Lariciresinol wie die Schwarzföhre neben Paracumarsäure[5]).

Xanthochymusharz

ist nach A. Tschirch ein Chromoresin von Xanthochymus pistorius und tinctorius; ein grünliches, noch nicht näher untersuchtes Gummiharz.

---

[1]) K. Dieterich, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **1908**, Heft 2.

[2]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 88ff.

[3]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 888, daselbst auch die übrige Literatur.

[4]) K. Dieterich, Analyse der Harze, S. 218.

[5]) Bamberger u. Landsiedl, Vieschner u. Renezeder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. I 1891 Juli, II 1894 Juli, III 1897 Juli, IV 1899 Juni, V 1899 Juli, VI Mai, VII 1900 Juli, VIII 1903 Febr. — Vgl. auch Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, Abt. Harze, bearbeitet von Bamberger.

Harzalkohole.

Von

Ludwig Pincussohn-Berlin.

Ammoresinotannol.[1])

Mol.-Gewicht 294,24.

Zusammensetzung: 73,46% C, 10,20% H, 16,34% O.

$C_{18}H_{29}O_2(OH)$.

Vorkommen: Im persischen Ammoniacum, als Salicylsäureester.

Darstellung: Der bei monatelanger Verseifung des Harzes mit Kalilauge bleibende Rückstand wird getrocknet und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen der Lösung mit Salzsäure gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schokoladenbraunes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, an der Luft begierig Feuchtigkeit anziehend. Wird beim Reiben stark elektrisch. Mit braunroter Farbe löslich in Alkalien, Ammoniak, Alkohol, Aceton und Eisessig; spurenweise löslich in Äther, Chloroform und Toluol, unlöslich in Petroläther und Benzol. Löst sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure, gelbrot unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen in konz. Salpetersäure, tiefschwarz in konz. Salzsäure. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen, mit Bleiacetat einen gelbweißen Niederschlag. Bei Einwirkung von konz. Salpetersäure bildet sich Styphninsäure, durch Einwirkung schmelzenden Kalis Resorcin.

Derivate: Acetylverbindung $C_{18}H_{29}O_3 \cdot C_2H_3O$. Entsteht durch mehrtägiges Kochen des in Eisessig gelösten Resinotannols mit Natriumacetat und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Braunes Pulver. Unlöslich in Äther und kaltem Alkohol, teilweise löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigäther. Durch Eintreten der Acetylgruppe ist der Gerbstoffcharakter aufgehoben. Das Derivat gibt nicht mehr die charakteristischen Reaktionen.

Benzoylverbindung $C_{18}H_{29}O_3 \cdot C_6H_5CO$. Aus in verdünnter Kalilauge gelöstem Resinotannol bei geringem Überschuß von Benzoylchlorid. Bräunlichgelbes, stark hygroskopisches Pulver. Nicht mehr in kalten, sondern nur in heißen Alkalien mit tiefbrauner Farbe löslich. Wird durch Erhitzen mit konz. Kalilauge in die Komponenten zerlegt.

Bromderivat. Bildet, beim Eintragen von Brom erhalten, ein braungelbes Pulver. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther und Essigäther. Zusammensetzung schwankend.

Amyrine.[2])[3])[4])

Die Amyrine sind Harzalkohole, die sich in den verschiedenen Elemiarten finden. Sie sind nicht völlig miteinander identisch, zeigen jedoch in vieler Beziehung sehr weitgehende Ähnlichkeit untereinander. Es sind folgende Verbindungen: das Manamyrin, auch einfach Amyrin genannt, das Afamyrin, das Caramyrin, das Cariamyrin, das Colamyrin, das Protamyrin, das Tacamyrin, das Yucamyrin.

---

[1]) A. Tschirch u. H. Luz, Archiv d. Pharmazie **233**, 558 [1895].
[2]) A. Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3834 [1891].
[3]) A. Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3836 [1891].
[4]) A. Tschirch u. O. Saal, Archiv d. Pharmazie **242**, 361 [1904].

Amyrin (Manamyrin).

Mol.-Gewicht 426,40.
Zusammensetzung: 84,51% C, 11,74% H, 3,75% O.

$C_{30}H_{49}OH$.

Vorkommen: Im Manila-Elemi.

Darstellung: Digeriert man das von Säuren befreite Elemiharz mehrere Tage mit kaltem Alkohol, so bleibt eine weiße Masse zurück, die aus Äther durch Zusatz von Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die oftmals mehrere Zentimeter lang werden, auskrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amyrin gibt mit Chloroform und konz. Schwefelsäure eine Farbenreaktion, die der Salkowskischen Cholesterinreaktion sehr ähnlich ist.

Das Amyrin ist keine einheitliche Substanz, sondern setzt sich aus zwei Alkoholen zusammen, dem α-Amyrin ($^2/_3$) und dem β-Amyrin ($^1/_3$), die die gleiche Bruttoformel besitzen. Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt bei 170—171°. Es ist unlöslich in Wasser und Kalilauge; schmelzendes Kali ist ohne Einwirkung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht löslich in warmem Alkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln.

α-Amyrin.

Krystallisiert man die Acetylverbindung des Gemisches der beiden Amyrine aus nicht zu konzentrierter Ligroinlösung um, so werden zwei verschiedene Arten von Krystallen erhalten: teils zu festen Aggregaten vereinigte Prismen, teils locker zusammenhängende, dünne Blätter. Durch Aussuchen kann man die beiden Formationen voneinander trennen. (Nach Tschirch ist dies nicht möglich: die Trennung muß über das Benzoat erfolgen).

α-Amyrin bildet lange, feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmelzp. 180—181°. Optisch rechtsdrehend. $[\alpha]_D = 91° 36'$ in Benzol.

Derivate: α-Amyrylacetat $C_{30}H_{49}O \cdot C_2H_3O$. Durch Kochen von Amyrin mit Essigsäureanhydrid. Blätter vom Schmelzp. 220°. Bei Versetzen einer Lösung dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff mit Brom bildet sich ein Monobromsubstitutionsprodukt, aus Benzol große Blätter, Schmelzp. 258—261°.

α-Amyrylbenzoat $C_{30}H_{49}O \cdot COC_6H_5$. Bildet sich aus α-Amyrin und Benzoylchlorid. Lange Prismen, aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 191—192°. α-Amyrylbenzoat ist leicht löslich in heißem 80 proz. Alkohol, im Gegensatz zum β-Amyrylbenzoat. Auf diesem Verhalten beruht eine von Tschirch angegebene Trennungsmethode der beiden Amyrine aus der Benzoylverbindung des Gemenges.

Dextro-α-amyrylen $C_{30}H_{48}$. Entsteht, wenn man α-Amyrin mit Petroläther übergießt [1]) und mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phosphorpentachlorid behandelt. Ist ein Kohlenwasserstoff. Aus Äther in dicken, kurzen Prismen, bisweilen auch in sphenoidischen Formen krystallisierend. Sehr schwer löslich in Alkohol. Schmelzp. 134—135°.

Lävo-α-amyrylen $C_{30}H_{48}$. Löst man α-Amyrin unter gelindem Erhitzen in Benzol und fügt Phosphorpentoxyd im Überschuß unter Schütteln hinzu, erhält man eine kirschrote Gallerte. Wird nach einigen Tagen die Phosphorsäure durch Wasser entfernt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich prismatische Krystalle aus, die, aus heißem Benzol oder Ligroin umkrystallisiert, bei 193—194° schmelzen. Rhombische, nach der Vertikalachse ausgezogene Krystalle, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Ligroin und Benzol. Dreht nach links. $[\alpha]_D = -104,9°$ in Benzol.

α-Amyron $C_{30}H_{48}O + H_2O$. Entsteht durch Lösen von Amyrin in Eisessig und Oxydieren mit Chromsäure. Kleine Krystallblättchen, die durch Lösen in Äther-Alkohol und freiwilliges Verdunsten gereinigt werden. Aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig große, tafelförmige Krystalle mit rhombischen Umrissen. Schmelzp. 125—130°. Leicht löslich in Äther, warmem Benzol und warmem Eisessig, ziemlich schwer löslich in denselben Solvenzien in der Kälte, ebenso in Petroläther, noch schwerer in Alkohol.

α-Amyronoxim $C_{30}H_{48}NOH$. Durch Lösen von α-Amyron in Äther-Alkohol und Zusetzen von Hydroxylaminchlorhydrat und konz. Sodalösung in berechneter Menge. Nadelförmige Krystalle, die aus Benzol leicht umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt unter Gas-

---

[1]) A. Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3836 [1891].

entwicklung 233—234°. Leicht löslich in warmem Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und in Kalilauge.

Amyrinsäure $C_{29}H_{47}COOH$. Entsteht durch Oxydation des in Eisessig gelösten Amyrins mit Kaliumpermanganat, Lösen des Reaktionsproduktes in Alkohol und Fällen der Lösung durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser. Nach wiederholtem Umkrystallisieren weißer Körper. Schmelzp. 126—127°. Optisch inaktiv. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol und Aceton. Die alkoholische Lösung reagiert stark sauer.

Betrachtet man das Amyrin als einen Alkohol der Formel $C_{29}H_{47} \cdot CH_2OH$, so kann man das Amyron als den Aldehyd, die Amyrinsäure als die dazugehörige Säure auffassen (Tschirch)[1]).

Oxy-α-amyrin[2]) $C_{30}H_{47}O \cdot OH + 2\,H_2O_2$. Durch Kochen des α-Amyrinacetates mit $^1/_5$ T. gepulvertem Kalihydrat und 30 T. wasserfreiem Alkohol. Das Reaktionsprodukt wird nach Abdestillieren des Alkohols durch Lösen in warmem Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Nadelförmige Krystalle. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, unlöslich in Petroläther. Schmelzp. 207—208°. Verliert beim Erhitzen auf 100° langsam das Krystallwasser. Dreht rechts. $[\alpha]_D = +108{,}6°$ in Benzol. Die konz. Lösungen des Oxy-α-amyrins erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte.

Oxy-α-amyrinacetat $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O$. Durch Kochen von α-Amyrinacetat mit wasserfreiem Eisessig und krystallisierter Chromsäure. Schöne, zentimetergroße Blätter vom Schmelzpunkt 270°; aus Benzol umkrystallisiert 6seitige Tafeln vom Schmelzp. 278°. Fast unlöslich in Alkohol, Ligroin und Äther, etwas löslich in Eisessig, leicht löslich in warmem Benzol.

β-Amyrin.

Entspricht in seinen Eigenschaften dem α-Amyrin. Schmelzp. 193—194°. Optisch rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +99°\,36'$.

Derivate: β-Amyrylacetat $C_{30}H_{49}O \cdot C_2H_3O$. Prismen vom Schmelzp. 235°.

β-Amyrylbenzoat $C_{30}H_{49}OCOC_6H_5$. Aus β-Amyrin und Benzoylchlorid. Dünne quadratische oder rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 230°.

Dextro-β-amyrylen $C_{30}H_{48}$. Aus Benzol bis 3 cm lange, schmale Prismen vom Schmelzp. 175—178°. Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, in Ligroin und Benzol, schwerer löslich als die α-Verbindung.

β-Amyron $C_{30}H_{48}O$ [3]). Entsteht wie α-Amyron durch Behandlung von β-Amyrin mit Eisessig und Chromsäure, wobei jedoch die Eisessigmenge größer sein muß. Warzenförmige Aggregate von kleinen Prismen. Schmelzp. 178—180°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Ligroin und Alkohol.

β-Amyronoxim $C_{30}H_{48}NOH$. Auf fast dieselbe Weise gewonnen wie α-Amyronoxim. Dünne, zugespitzte Blätter. Unter Gasentwicklung bei 262—263° schmelzend. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer löslich in Äther, mäßig leicht löslich in warmem Benzol.

Oxy-β-amyrinacetat wird auf dieselbe Weise wie die α-Verbindung erhalten; es ist jedoch sehr schwer, es ganz frei von unverändertem β-Amyrinacetat zu bekommen.

Afamyrin.[4])

Mol.-Gewicht 426,40.

Zusammensetzung: 84,51% C, 11,74% H, 3,75% O.

$$C_{30}H_{49}OH.$$

Vorkommen: Im afrikanischen Elemi (Kamerun-Elemi) zu 20—25%.

Darstellung: Genau entsprechend der Darstellung des Manamyrins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, seidenartige Krystallnadeln, bei 170° schmelzend. Leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther.

---

[1]) A. Tschirch u. O. Saal, Archiv d. Pharmazie **242**, 361 [1904].
[2]) A. Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3838 [1891].
[3]) A. Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3837 [1891].
[4]) A. Tschirch u. I. Cremer, Archiv d. Pharmazie **240**, 319 [1902].

Die Cholesterinreaktionen gibt das Afamyrin folgendermaßen: Liebermannsche Reaktion. Färbung rot, schmutzigviolett, blaugrün; Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelb ohne Fluorescenz; Salkowskische Reaktion: keine Tropfenfärbung des Chloroforms in der Porzellanschale; Machsche Reaktion: Rückstand ziegelrot, blau, graublau; Hirschsohnsche Reaktion: Färbung rosarot, schmutzigrot, braun, grau.

Caramyrin.

Mol.-Gewicht, Zusammensetzung und Formel s. oben.

Vorkommen: Im Carana-Elemi, Protium Carana zu 20—25%.

Darstellung: Durch Krystallisieren des von den Harzsäuren und dem ätherischen Öle befreiten Alkohols aus Äther-Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, seidenglänzende, bis 2 cm lange Nadeln vom Schmelzp. 175°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, Essigäther, Toluol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Kalilauge oder schmelzendes Kali wirken nicht ein. Caramyrin wurde benzoyliert, und die Benzoylderivate des α- und β-Amyrins durch die verschiedene Löslichkeit in 80proz. heißem Alkohol getrennt.

Derivate: **α-Amyrinbenzoat.** Aus Ligroin lange Prismen. Schmelzp. 191—192°. Durch Verseifen mit 5proz. Kalilauge wurde α-Amyrin erhalten. Derbe Krystallaggregate. Schmelzp. 181°. Optisch inaktiv. — **β-Amyrinbenzoat** Aus Äther-Alkohol derbe Krystallaggregate. Schmelzp. 229°. Durch Verseifung daraus β-Amyrin. Lange, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 192°. Optisch inaktiv.

Das isolierte α- und β-Amyrin zeigte die Cholesterinreaktionen des Caramyrins. Liebermannsche Reaktion: Kirschrot, purpurrot, violett; Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform gelb, Schwefelsäure dunkelgelb, stark fluorescierend; Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violettrot, blau, violett-graublau; Hirschsohnsche Reaktion: in der Kälte keine Färbung, beim gelinden Erwärmen rosarot, gelbbraun.

Cariamyrin.

Mol.-Gewicht, Zusammensetzung und Formel s. oben.

Vorkommen: Im Caricari-Elemi, einer Protiumart aus Brasilien, zu 3%.

Darstellung: Wie die anderen Amyrine.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther-Alkohol Nadeln, bei 175° schmelzend. Drehung in Benzol $[\alpha]_D = +90° 37'$.

Die Trennung der Benzoylverbindung in der oben beschriebenen Weise in 80proz. Alkohol ergab α-Amyrinbenzoat: Lange Prismen vom Schmelzp. 191,5—192°; daraus durch Hydrolyse α-Amyrin, Schmelzp. 182°; β-Amyrinbenzoat, Schmelzp. 228—229°; daraus durch Hydrolyse β-Amyrin, Schmelzp. 192°.

Colamyrin.

Mol.-Gewicht, Zusammensetzung, Formel, Darstellung wie für die anderen Amyrine.

Vorkommen: Im Mauritius-Elemi von Canarium paniculatum benth., Colophonia mauritiana zu 25—30%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wie bei den anderen Amyrinen. Schmelzp. 170°. Läßt sich über die Benzoylverbindung in die inaktiven Komponenten α-Amyrin, Schmelzp. 181°, und β-Amyrin, Schmelzp. 192°, zerlegen.

Protamyrin.

Mol.-Gewicht, Zusammensetzung, Formel, Darstellung s. oben.

Vorkommen: Im brasilianischen Protium-Elemi (Almessega-Elemi) zu ungefähr 30%.

Tacamyrin.

Mol.-Gewicht usw. s. oben.

Vorkommen: Im Tacamahaca-Elemi von den Philippinen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seidenglänzende, später porzellanartige, zu dichten Büscheln vereinigte Krystallnadeln vom Schmelzp. 170°. Wurde mit Hilfe der Benzoate in ungefähr gleiche Teile der Komponenten zerlegt. Ist, wie auch die anderen Amyrine, indifferent gegen Kalilauge und schmelzendes Kali.

Yucamyrin.[1])

Mol.-Gew., Zusammensetzung, Formel s. oben.

Vorkommen: Im Yucatan-Elemi von Amyris elemifera Royle.

Darstellung: Das grobgepulverte Harz wird mit einer Mischung von 3 T. Petroläther und 2 T. Alkohol digeriert. Der weiße Rückstand wird zunächst aus Petroläther und dann mehrere Male aus Äther-Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, derbe Nadeln, bei 179° schmelzend. Leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Gibt die typischen Cholesterinreaktionen. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, schmutzigviolett, blaugrün; Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelb ohne Fluorescenz; Machsche Reaktion: Rückstand schmutzigrot, blau, graublau; Hirschsohnsche Reaktion: Färbung rosarot, schmutzigrot, braun, grau.

Mit Hilfe der Benzoate läßt sich Yucamyrin in ungefähr 2 T. α-Amyrin, Schmelzp. 181°, und 1 T. β-Amyrin, Schmelzp. 192°, zerlegen.

Asaresinotannol.[2])

Mol.-Gewicht 402,27.

Zusammensetzung: 71,61% C, 8,51% H, 19,88% O.

$$C_{24}H_{33}O_4 \cdot OH.$$

Vorkommen: In der Asa foetida amygdaloides als Ferulasäureester.

Darstellung: Bei der über mehrere Wochen ausgedehnten Hydrolyse des in Äther löslichen Harzes mit Schwefelsäure wird Umbelliferon, bei Anwendung von Kaliumcarbonat Ferulasäure abgespalten; im Rückstand bleibt das Resinotannol, welches durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braungelbes Pulver. Leicht löslich in Kalilauge, Äthylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Chloroform und Essigsäure; schwer löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Petroläther. Gibt sämtliche Reaktionen der Harzalkohole. Schmelzendes Kali ist wirkungslos. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

Derivate: Benzoylderivat $C_{24}H_{33}O_5 \cdot C_6H_5CO$. — **Acetylderivat** $C_{24}H_{33}O_5 \cdot CH_3CO$.

Barbaloresinotannol.[3])

Mol.-Gewicht 386,21.

Zusammensetzung: 68,36% C, 6,78% H, 24,86% O.

$$C_{22}H_{26}O_6 = C_{22}H_{24}O_4(OH)_2.$$

Vorkommen: Als Zimtsäureester in der Barbados-Aloe.

Darstellung: Die durch Verseifung des Reinharzes erhaltene Flüssigkeit wird durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure gefällt, und das erhaltene Produkt durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Um größere Mengen darzustellen, empfiehlt sich das Verseifen des Reinharzes unter Zusatz von Natriumbicarbonat im Autoklaven unter starkem Druck.

---

[1]) A. Tschirch u. J. Cremer, Archiv d. Pharmazie **240**, 315 [1902].
[2]) A. Tschirch u. J. Polásek, Archiv d. Pharmazie **235**, 127 [1897].
[3]) A. Tschirch u. G. Pedersen, Archiv d. Pharmazie **236**, 200 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Graubraunes Pulver von schwachem Geruch. Leicht löslich in Kalilauge, wässeriger Ammoniaklösung, Äthylalkohol, Amylalkohol, Schwefelsäure und Phenol. In der Kälte wenig löslich in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid braunen, mit Kaliumbichromat braungelben Niederschlag.

Derivate: Benzoylverbindung $C_{22}H_{24}O_6 \cdot (C_6H_5CO)_2$. Entsteht leicht durch Benzoylierung in alkalischer Lösung. Schwarzbraunes Pulver. Unlöslich in Äther und Alkohol, im Gegensatz zum Resinotannol; leicht löslich in Chloroform. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Benzoesäure und Aloresinotannol.

Benzoresinol.

Mol.-Gewicht 250,21.

Zusammensetzung: 76,8% C, 10,6% H, 12,6% O.

$C_{16}H_{26}O_2$.

Vorkommen: In der Sumatrabenzoe als Zimtsäureester[1]); in der Siambenzoe als Benzoesäureester[2]).

Darstellung: Das von Säuren, Estern, Kohlenwasserstoffen, Aldehyden befreite Benzoeharz wird in heißer, verdünnter Kalilauge gelöst, konz. Kalilauge zugefügt und eingedampft, bis beim Erkalten ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zur Reinigung wiederholt in verdünnter Kalilauge gelöst, und durch Zusatz von kaltem Wasser die Kaliverbindung des Resinols krystallinisch gefällt. Aus dieser wird durch Lösen in heißem Wasser und Aufspalten mit Salzsäure das Resinol gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Auf obigem Wege dargestellt amorphes, weißes Pulver. Nach langem Stehen aus einer Mischung von Äther und Aceton feine Nadeln, aus konz. Alkohol Drusen. Fängt bei 175° an zu erweichen und schmilzt bei 274° unter Gelbfärbung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Toluol, Essigsäure und Ammoniak; unlöslich in Wasser und Petroläther. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv carminrot mit grüngelber Fluorescenz. Bei Zusatz von viel Wasser verschwindet die Farbe. In dünner Schicht absorbiert die rote Lösung im Spektrum die äußeren Teile des Rot, Blau von der Linie $\lambda = 430\ \mu\mu$ bis zum violetten Ende; ferner ein Band von $\lambda = 530\ \mu\mu$ bis $\lambda = 550\ \mu\mu$. Die alkoholische Lösung des Benzoresinols wird nicht gefällt durch Eisenchlorid oder Bleiacetat. Bei Einwirkung von Salpetersäure entsteht kein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt.

Derivate: Benzoresinolkalium wird am reinsten erhalten, wenn man Benzoresinol in verdünnter Kalilauge löst, bis zum beginnenden Auskrystallisieren einengt und dann konz. Alkohol zufügt. Lange, feine, verfilzte Nadeln, die sich leicht zersetzen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

Bromprodukt wurde nicht krystallisiert erhalten, ebensowenig Acetylverbindung oder Benzoylverbindung.

Methyläther $C_{16}H_{25}O_2 \cdot CH_3$. In Methylalkohol gelöstes Benzoresinol wird unter Zusatz von methylalkoholischem Kali und einem Überschuß von Jodmethyl am Rückflußkühler erhitzt, der abgedampfte Rückstand in wenig Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser eingegossen. Weiße Krystallnadeln, bei 160° erweichend, bei 174° (unkorr.) schmelzend.

Äthyläther $C_{16}H_{25}O_2 \cdot C_2H_5$. Aus konz. Alkohol weiße Nadeln. Schmelzp. 157—158°.

Isobutyläther $C_{16}H_{25}O_2 \cdot C_4H_9$. Glänzend weiße Nädelchen aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform, unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Mischungen desselben.

Chironol.[3])

Mol.-Gewicht 400,38.

Zusammensetzung: 83,92% C, 12,08% H, 4% O.

$C_{28}H_{48}O$.

Vorkommen: Im Burseraceen-Opoponax, jedoch nicht vorgebildet.

---

1) A. Tschirch u. F. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **231**, 61 [1893].
2) A. Tschirch u. F. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **231**, 471 [1893].
3) A. Tschirch u. A. Baur, Archiv d. Pharmazie **233**, 224 [1895].

Darstellung: Der getrocknete Rückstand von der Wasserdampfdestillation des Opoponax wird mit Äther und Ammoniak behandelt, der Rückstand des Extraktes in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit Alkohol gereinigt. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Zusatz von Alkohol wird das Chironol krystallisiert erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Krystallmasse. In der Kälte leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Aceton; beim Erwärmen in Alkohol, Eisessig, Phenol, Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten oder Wasserzusatz fällt es krystallinisch aus. Krystallisiert aus allen Lösungsmitteln in seidenglänzenden Nadeln. Schmelzp. 176°, nachdem es bei 173° zu erweichen begann. Sublimiert nach dem Schmelzen in feinen weißen Nadeln. Löst sich in Schwefelsäure mit gelbroter, allmählich dunkler werdender Farbe mit grüner Fluorescenz. Dünne Schichten der Lösung absorbieren Violett; bei wachsender Schichtdicke rückt die Endabsorption immer weiter gegen Gelb vor.

Bei Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub scheint ein anderer Körper zu resultieren. Bei Oxydation mit Permanganatlösung in der Wärme entsteht ein nichtkrystallinisches Produkt, Chironolsäure $C_{28}H_{48}O_4$, das bei 100° zu sintern beginnt und bei 108° geschmolzen ist. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton; sehr wenig löslich in Petroläther. Durch Kalischmelze wird Chironol völlig zerstört.

Derivate: Bei der Bromierung entstand ein nichtkrystallinischer, gelblichweißer, bromhaltiger Körper.

Acetylderivat $C_{28}H_{47}O \cdot CH_3CO$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid während 15 Stunden im Rohr auf 170°. Weiße, geruch- und geschmacklose Krystalle, nadelförmig und zu fächerförmigen Büscheln vereinigt. Schmelzp. 196°. Lösungsverhältnisse denen des Chironols entsprechend.

Benzoylderivat $C_{28}H_{47}O \cdot C_6H_5CO$. Durch Behandlung von Chironol mit Benzoylchlorid. Schmelzp. 186°. Blättchen. Löslichkeitsverhältnisse entsprechend denen des Chironols.

Curaloresinotannol.[1])

Mol.-Gewicht 386,21.

Zusammensetzung: 68,36% C, 6,78% H, 24,86% O.

$$C_{22}H_{26}O_6.$$

Vorkommen: In der Curaçaoaloe.

Darstellung: Auswaschen des Hydrolysenrückstandes mit Wasser, Lösen der getrockneten Masse in 96 proz. Alkohol und Eingießen der Lösung in viel angesäuertes Wasser. Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes, geschmackloses Pulver. Löslich in Alkalien, Äthylalkohol, Amylalkohol, Phenol und Schwefelsäure; ziemlich unlöslich in Äther, Chloroform, Essigäther und Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen, mit Kaliumbichromat einen gelbbraunen Niederschlag.

Bei Oxydation mit Salpetersäure — ein Teil Tannol + 17,5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,27 so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung erfolgt — findet sich im Abdampfrückstand Pikrinsäure und Oxalsäure. Diese Reaktion ist allen Aloeresinotannolen gemeinsam.

Das Curaloresinotannol ist isomer mit Barbaloresinotannol.

Dracoresinotannol.[2])

Mol.-Gewicht 140,10.

Zusammensetzung: 70,51% C, 6,80% H, 22,69% O.

$$C_8H_{12}O_2.$$

Vorkommen: Im Drachenblut als Benzoesäureester und Benzoylessigsäureester.

Darstellung: Das Reinharz wird nach der Methode von Tschirch verseift, indem heiße Wasserdämpfe während längerer Zeit durch die alkalische Lösung des Harzes geleitet werden. Durch Übersättigen mit Salzsäure wird der Alkohol ausgefällt.

---

1) A. Tschirch u. R. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **243**, 417 [1905].

2) A. Tschirch u. K. Dieterich, Archiv d. Pharmazie **234**, 420 [1896].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraunes, amorphes Pulver, bei 100 bis 105° erweichend, ohne bestimmten Schmelzpunkt. Im Gegensatz zum Ausgangsprodukt schwer löslich in Äther; leicht löslich in Alkohol, Kalilauge, Natronlauge, Eisessig und Schwefelsäure, unlöslich in Petroläther und Essigäther. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Salzsäure intensiv gelb. Schwefelsäure löst mit roter Farbe; die Lösung absorbiert in dünner Schicht Blau und Violett. Das Resinotannol gibt die üblichen Reaktionen: mit Eisenchlorid braunschwarzen, mit Bleiacetat hellbraunen, mit Kaliumbichromat rotbraunen Niederschlag.

Eine Reduktion gelang nicht. Oxydation mit konz. Salpetersäure ergab Pikrinsäure. Bei der trocknen Destillation bildet sich Benzol, Toluol, Styrol, Phenylacetylen, Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Essigsäure, wahrscheinlich auch Kreosot.

Derivate: **Acetylderivat** $C_8H_{11}O_2 \cdot CH_3CO$. Durch Behandlung mit Eisessig, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Dracoresinotannolkalium $C_8H_{11}O \cdot OK$. Amorpher Körper. Sehr unbeständig. Entstehend bei tropfenweisem Zusatz alkoholischer Kalilauge zu einer konz. erwärmten alkoholischen Lösung des Resinotannols.

Erythroresinotannol.

Mol.-Gewicht 680,32.
Zusammensetzung: 70,56% C, 5,92% H, 23,52% O.

$$C_{40}H_{39}O_9 \cdot OH.$$

Vorkommen: Im roten Acaroidharz (Xanthorrhoea-Harz). Es bildet als Paracumarsäureester den Hauptbestandteil dieses Harzes[1]).

Darstellung: Das durch Verseifung mit Kalilauge erhaltene Tannol wird wiederholt in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, bis es aschefrei erhalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Voluminöses, schokoladenbraunes Pulver. Löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol; unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es besitzt ebenso wie das Xanthoresinotannol eine Hydroxylgruppe. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet; andere Oxydationsmittel sind ohne erkennbare Wirkung. Bei Destillation mit Zinkstaub kann im Destillat nur Benzol und Phenol nachgewiesen werden.

Derivate: **Benzoylverbindung** $C_{40}H_{39}O_{10} \cdot C_6H_5CO$. Bildet sich leicht in alkalischer Lösung durch Einwirkung von Benzoylchlorid. Die Verbindung zeigt im allgemeinen in den Lösungsverhältnissen ein dem Tannol entgegengesetztes Verhalten.

Acetylverbindung $C_{40}H_{39}O_{10} \cdot CH_3CO$. Bildet sich durch Erhitzen von Tannol im Schießofen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Feroxaloresinotannol.[2])

Mol.-Gewicht 354,14.
Zusammensetzung: 67,77% C, 5,12% H, 27,11% O.

$$C_{20}H_{18}O_6.$$

Vorkommen: In der Feroxaloe, nicht in esterartiger Form, sondern glucosidähnlich mit Zucker zusammen.

Darstellung: Der bei der Hydrolyse des Reinharzes gebliebene Rückstand von Harzalkohol wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes, geschmackloses Pulver, mit brauner Farbe löslich in Ammoniak, kohlensauren und kaustischen Alkalien, wie in Schwefelsäure; mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin. Kalt unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen, mit Kaliumbichromat einen braunen, mit Bleiacetat einen graubraunen Niederschlag.

Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht nicht, wie z. B. beim Galbaresinotannol, Camphersäure, sondern Chrysaminsäure.

---

[1]) A. Tschirch u. K. Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **234**, 698 [1896].
[2]) A. Tschirch u. J. Aschan, Archiv d. Pharmazie **241**, 350 [1903].

Galbaresinotannol.[1])

Mol.-Gewicht 294,24.
Zusammensetzung: 73,45% C, 10,22% H, 16,33% O.

$C_{18}H_{30}O_3$.

Vorkommen: Im Galbanumharz, zum Teil an Umbelliferon gebunden.

Darstellung: Das Harz wird mit verdünnter Schwefelsäure verseift, und der vom Umbelliferon freie Rückstand durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach einer nochmaligen Reinigung über die Bariumverbindung braungelbes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Kalilauge, konz. Natriumsalicylatlösung, Aceton, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung, mit Kaliumbichromat eine Fällung. Bei trockner Destillation mit Phosphorpentoxyd resultiert ein petroleumartig riechender Körper, bei 195° siedend, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Durch Einwirkung konz. Salpetersäure bildet sich daraus ein geruchloser, harzartiger Körper, welcher sich mit brauner Farbe in Alkohol, Äther, Chloroform und kaustischen Alkalien löst. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Camphersäure und Camphoronsäure. Brom und Jod wirken heftig ein und verbinden sich mit dem Resinotannol zu amorphen Körpern.

Derivate: Acetylderivat $C_{18}H_{29}O_3 \cdot CH_3CO$. Gelblichbraunes Pulver vom Schmelzp. 61°. Bildet sich beim Kochen des in Eisessig gelösten Resinotannols am Rückflußkühler unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat.

Benzoylderivat $C_{18}H_{29}O_3 \cdot C_6H_5CO$. Durch Lösen des Resinotannols in Kalilauge und Behandeln der Mischung mit Benzoylchlorid, Reinigen des Reaktionsproduktes durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Gelbliches, amorphes Pulver vom Schmelzp. 73°. Unlöslich in verdünnten, löslich in konz. Alkalien, in Chloroform und Äther.

Guajacresinol (Guajac-Harzsäure).

Mol.-Gewicht 328,19.
Zusammensetzung: 73,17% C, 7,31% H, 19,52% O.

$C_{20}H_{24}O_4$.

Vorkommen: Im Guajac-Harz.

Darstellung: Eine sirupdicke alkoholische Lösung des Harzes wird mit einer warmen konz. $^1/_2$proz. alkoholischen Kalilauge versetzt, der Krystallbrei von guajacsaurem Kalium nach 24 Stunden abgepreßt, durch wiederholtes Anreiben mit Alkohol, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und mit Salzsäure zerlegt[1]). Umkrystallisieren durch Auflösen in heißem Eisessig und Zusatz heißen Wassers bis zur bleibenden Trübung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße glänzende Blättchen mit schwachem vanilleartigem Geruch. Schmelzp. 86°[2]). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Essigäther. Die alkalische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine unbeständige grüne Färbung. Der Körper hat phenolartigen Charakter.

Derivate: Benzoylverbindung $C_{20}H_{23}O_4 \cdot C_7H_5O$[2]). Entsteht leicht durch Schütteln der alkalischen Lösung des Guajacresinols mit überschüssigem Benzoylchlorid. Aus einer heißen Mischung von Eisessig und Aceton unter Wasserzusatz farblose Krystalle, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther. Schmelzp. 131°.

Bei der trocknen Destillation der Guajac-Harzsäure entsteht Guajacol und Pyroguajacin[2]), ferner Tiglinaldehyd[3]).

[1]) A. Tschirch u. A. Conrady, Archiv d. Pharmazie **232**, 114 [1894].
[2]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 182 [1859]; **119**, 206 [1861]. — Hlasiwetz-Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 346 [1864].
[3]) Lücker, Diss. Rostock 1892. — Doebner u. Lücker, Archiv d. Pharmazie **234**, 595 [1896].

Guajaconresinol (Guajaconsäure).[1] [2]

Mol.-Gewicht 344,19.
Zusammensetzung: 69,76% C, 6,97% H, 23,27% O.

$C_{20}H_{24}O_5$.

Vorkommen: In dem Guajac-Harz.

Darstellung: Aus den Mutterlaugen des nach dem Hlasiwetzschen Verfahren dargestellten guajac-harzsauren Kaliums. Aus der stark eingeengten Mutterlauge wird durch abs. Alkohol der Rest des guajac-harzsauren Kaliums gefällt, der Alkohol aus der Mutterlauge verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Essigsäure Guajaconsäure (Guajaconresinol) und Guajacinsäure (Guajacinresinol) abgeschieden. Durch Behandlung des getrockneten Gemenges mit Äther werden die beiden Körper getrennt. Die Guajaconsäure ist in Äther löslich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach Reinigung durch wiederholtes Lösen in heißem Eisessig oder Alkohol und Eingießen der Lösung in Wasser weißes amorphes Pulver. Schmelzp. 74—76°. Leicht löslich in wässerigen und alkoholischen Ätzalkalien, wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure gefällt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigäther. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe. Oxydationsmittel bewirken eine vorübergehende Blaufärbung, zuweilen Grünfärbung. Charakteristisch ist die Blaufärbung mit Chlor und Eisenchlorid. Die alkoholische Lösung reduziert Silberlösung unter Spiegelbildung. Bei der trocknen Destillation entsteht Tiglinaldehyd zu 5%, Guajacol zu 8%, Pyroguajacin zu 4%. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Guajaconsäure Protocatechusäure neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren und einem Körper phenolartigen Charakters, vielleicht Homobrenzcatechin.

Derivate: Dibenzoylguajaconsäure $C_{20}H_{22}O_5 \cdot (C_7H_5O)_2$. Durch Lösen von Guajaconsäure in Natronlauge und Schütteln mit einem Überschuß von Benzoylchlorid. Unlöslich in Wasser und kalten wässerigen Alkalien, ziemlich schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht in Eisessig, Chloroform und Toluol. Schmelzp. 80—83°.

Diacetylguajaconsäure $C_{20}H_{22}O_5 \cdot (C_2H_3O)_2$. Durch Kochen von Guajaconsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge, löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Chloroform. Amorph. Schmelzp. 61—63°. Wird in eisessigsaurer Lösung von Permanganat und Chromsäure oxydiert.

Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur bildet sich Chlormethyl und Brenzcatechin[3].

Guajacinsäure (Guajacinresinol, Betaharz).[4] [5]

Mol.-Gewicht 386,18.
Zusammensetzung: 65,28% C, 5,70% H, 29,02% O.

$C_{21}H_{22}O_7$.

Vorkommen: Im Guajac-Harz.

Darstellung: Der bei Behandlung des bei Darstellung der Guajaconsäure beschriebenen Produktes mit Äther bleibende Rückstand wird mit frischgeglühter Tierkohle gereinigt und durch Zusatz mit Äther aus der alkoholischen Lösung gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geruch- und geschmackloses Pulver, hellbraun, unlöslich bzw. schwer löslich in Wasser, Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Schmelzp. ca. 200—220°. Löst sich leicht in Ätzalkalien und wird aus ihrer Lösung durch Säuren gefällt. Es reduziert schnell Silber-

[1] Hadelich, Journ. f. prakt. Chemie **87**, 321 [1862].
[2] Lücker, Inaug.-Diss. Rostock 1892. — Doebner u. Lücker, Archiv d. Pharmazie **234**, 598 [1896].
[3] Herzig, Wiener Berichte **82**, II, 742 [1880]; **86**, 976 [1883].
[4] Hadelich, Journ. f. prakt. Chemie **87**, 340 [1862].
[5] Lücker, Inaug.-Diss. Rostock 1892. — Doebner u. Lücker, Archiv d. Pharmazie **234**, 605 [1896].

salze. Zeigt beständige Blaufärbung mit Eisenchlorid, Chlor und anderen Oxydationsmitteln. Konz. Schwefelsäure färbt rotbraun. Bei Trockendestillation wurden Tiglinaldehyd, Kresol und höher siedende Öle gebildet.

Derivate: Benzoylverbindung $C_{21}H_{19}O_7 \cdot (C_7H_5O)_3$. Aus alkalischer Lösung der Guajacinsäure mit Benzoylchlorid. Nach Reinigung weißes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Alkalien. Schmelzp. 155—158°.

Gurjuturboresinol. [1] [2]

Mol.-Gewicht 302,24.

Zusammensetzung: 79,47% C, 9,93% H, 10,6% O.

$$C_{20}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: Im Gurjunbalsam von Dipterocarpus turbinatus aus Java.

Darstellung: Die aus dem Balsam auskrystallisierenden Massen werden aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, breite, pyramidenförmige Krystalle aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 126—129°. Gibt die Cholesterinreaktionen in fast derselben Art wie das Gujuresinol. Ist optisch inaktiv. Das Gurjuturboresinol ist wahrscheinlich mit der Metacopaivasäure von Brix identisch.

Gurjuresinol. [3]

Mol.-Gewicht 222,21.

Zusammensetzung: 81,08% C, 11,71% H, 7,21% O.

$$C_{15}H_{26}O.$$

Vorkommen: Im Gurjunbalsam (Balsamum Dipterocarpi). Findet sich in den Bodensätzen, die sich bei längerem Stehen des Balsams bilden (Hirschsohns Neutralkörper).

Darstellung: Der Bodensatz wird in 90 proz. Alkohol gelöst, aus dem Filtrat scheiden sich braune Krystalle ab, die sehr häufig aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus konzentriertem Alkohol farblose, zugespitzte Nadeln, aus sehr verdünntem Alkohol große pyramidenförmige Krystalle, aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Methylalkohol kleine glänzende Blättchen, aus Ligroin und Petroläther Nadeln, aus Aceton derbe breite Tafeln. Löslich auch in Benzol, Toluol, Xylol, Paraldehyd, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, unlöslich in Kalilauge. Schmelzp. 131 bis 132°. Optisch inaktiv. Reaktionen: Liebermannsche Reaktion: rotbraun, dunkel, rotbraun; Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelblich, rotbraun, mit Fluorescenz; Machsche Reaktion: Rückstand violett, blau, bräunlich, grün; Tschugaeffsche Reaktion: Flüssigkeit anfangs farblos, nach 24 Stunden blaßgelb, schwach eosinartige Fluorescenz; Hirschsohnsche Reaktion: rosa, nach 24 Stunden dunkelrot.

Derivate: Acetylderivat $C_{15}H_{25}O \cdot C_2H_3O$. Durch Behandeln von Gurjuresinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert warzenförmige Krystalle. Schmelzp. 96°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{25}O \cdot C_7H_5O$. Durch Behandeln des Gurjuresinols mit Natronlauge und Benzoylchlorid. Aus Äther-Alkohol Blättchen, bei 106—107° schmelzend.

Honduresinol. [4]

Mol.-Gewicht 250,21.

Zusammensetzung: 76,74% C, 10,47% H, 12,79% O.

$$C_{16}H_{26}O_2.$$

Vorkommen: Im weißen Perubalsam.

Darstellung: Der gereinigte Balsam wird in Äther gelöst und mit 5 proz. Sodalösung durchgeschüttelt. Die hierbei ausgeschiedenen Flocken werden in Alkohol gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und getrocknet.

[1] A. Tschirch u. L. Weil, Archiv d. Pharmazie **241**, 390 [1903].
[2] Brix, Monatshefte f. Chemie **2**, 516 [1881].
[3] A. Tschirch u. L. Weil, Archiv d. Pharmazie **241**, 385 [1903].
[4] A. Hellström, Archiv d. Pharmazie **243**, 226 [1905].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorpher Körper. Schmelzp. 286°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in Petroläther. Fällt aus der ätherischen oder alkoholischen Lösung bei Zufügen von Lauge in mikroskopisch kleinen Nadeln. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform schwach himbeerrot, Schwefelsäure braunrot. Liebermannsche Reaktion: Lebhafte Färbung von purpurrot zu lila, violett, dunkelblau bis tiefgrün. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung gibt ein nicht scharfes Band (507—555) und anschließend Endadsorption.

Jafaloresinotannol.[1])

Mol.-Gewicht 354,14.
Zusammensetzung: 67,77% C, 5,12% H, 27,11% O.

$$C_{20}H_{18}O_6.$$

Vorkommen: In der Jaferabadaloe.

Darstellung: Der Hydrolysenrückstand des Reinharzes wird durch wiederholtes Lösen mit Alkohol und Eingießen in einen Überschuß von Wasser gereinigt. Hierbei fällt im Gegensatz zu den Resinotannolen der anderen Aloearten nur eine verhältnismäßig geringe Menge aus. Durch Zusatz einer größeren Menge Salzsäure erhält man den in Wasser löslichen Anteil. Dieser ist zum Teil in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, im Gegensatz zum Tannol auch zum Teil in Äther löslich. Sonst entsprechen die Löslichkeitsbedingungen dieses Körpers denen des Resinotannols.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Jafaloresinotannol ist ein brauner, geruch- und geschmackloser Körper. Leicht löslich in Lauge, Alkohol und Phenol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Gibt die typischen Reaktionen der Resinotannole in alkoholischer Lösung mit Kalilauge und Kaliumbichromat.

Lariciresinol.

Mol.-Gewicht 346,18.
Zusammensetzung: 65,90% C, 6,36% H, 27,74% O.

$$C_{19}H_{22}O_6 = C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4.$$

Vorkommen: Findet sich im Überwallungsharz der Lärche.

Darstellung: Es wird aus dem Überwallungsharz der Lärche auf die gleiche Weise abgeschieden, wie die Resinole aus den Überwallungsharzen der Föhre und der Fichte[2]) (vgl. Pinoresinol).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch Umkrystallisieren aus abs. Alkohol und Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit Petrolätherblendend weiße Krystalle, bei 169° schmelzend. Durch Lösen von Lariciresinol in heißem Alkohol und Zusatz heißen Wassers bis zur Trübung prachtvoll weiße Nadeln von gleichem Schmelzpunkt[3]).

Durch Einwirkung kalter rauchender Jodwasserstoffsäure entstehen keine Additionsprodukte, ebensowenig wie durch konz. Salzsäure. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entsteht ein Isomeres des Lariciresinols vom Schmelzp. 104—106 (s. unten)[4]). Durch konz. Salpetersäure wird das Lariciresinol selbst in Kältemischung verbrannt. Bei Eintragen des Resinols in eine Mischung von 3 T. Eisessig und 1 T. Salpetersäure unter Kühlung bildet sich Dinitroguajacol $C_6H_2(OH)(OCH_3)(NO_2)_2$, das von Bamberger und Landsiedl auch aus Pinoresinol erhalten wurde. Bei der Behandlung mit Chromsäure, ausgehend von der Tetraacetylverbindung (s. unten), bildet sich ein Oxydationsprodukt $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$. Bei der Verseifung entsteht daraus ein Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2(OH)_2$. Schöne Krystalle. Schmelzp. 180—181°. In den gewöhnlichen Solvenzien löslich, wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid rot, von konz. Salzsäure und Schwefelsäure intensiv blutrot gefärbt, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung[5]).

[1]) A. Tschirch u. R. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **243**, 418 [1905].
[2]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **106**, 518 [1897].
[3]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **108**, 392 [1899].
[4]) H. Hermann, Wiener Akad.-Berichte **111**, 880 [1902].
[5]) M. Bamberger u. H. Renezeder, Wiener Akad.-Berichte **112**, 47 [1903].

Diacetylderivat. Nadeln vom Schmelzp. 68°. Dimethyläther, glänzende Nadeln, bei 131° schmelzend. Bei der Trockendestillation unter anderem 15% Rohguajacol und 10% Pyroguajacin; in den höchstsiedenden Teilen der Öle fanden sich noch weitere Körper von Phenolcharakter, wahrscheinlich Pyrogalloläther[1]).

Tetraacetyllariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Lariciresinol. Aus abs. Alkohol wiederholt umkrystallisiertweiße, lange Nadeln. Schmelzp. 160°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge bildet sich das Isomere des Lariciresinols[2]).

Triacetyllariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_3OH$. Entsteht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium. Weiße Nadeln. Bei Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wird das Isomere erhalten[2]).

Lariciresinolkalium[3]). Durch Auflösen des Lariciresinols in verdünnter Kalilauge und Zusatz von festem Kalihydrat.

Dimethyllariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$. Entsteht durch Zusatz der berechneten Menge von Kalihydrat und Jodmethyl zu dem in Methylalkohol gelösten Lariciresinol und Kochen während längerer Zeit. Nadeln, in Kalilauge unlöslich.

Diäthyllariciresinol[2]). Durch Kochen einer Lösung von Lariciresinol in Alkohol unter Zugabe von Kalihydrat und Äthyljodid. Schöne Nadeln aus abs. Alkohol. Unlöslich in verdünnter Kalilauge. Schmelzp. 169°.

Benzoyllariciresinol. Konnte krystallisiert nicht erhalten werden.

Diacetyldiäthyllariciresinol[4]) $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OCH_3CO)_2$. Durch Kochen des Lariciresinoldiäthyläthers mit Essigsäureanhydrid. Bei Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser scheidet sich der Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Weiße Nadeln. Unlöslich in Kalilauge. Schmelzp. 113°.

Anhydrolariciresinol[4]) $C_{17}H_{14}O_3(OCH_3)_2$. Durch Kochen des Isomeren mit der 6 bis 7fachen Menge 20proz. äthylalkoholischer Salzsäure. Schmelzp. 207°.

Diacetylanhydrolariciresinol $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$. Aus Anhydrolariciresinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°.

Dimethylanhydrolariciresinol[4]) $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_4$. Spießige Krystalle vom Schmelzpunkt 148,5°.

Durch andauerndes Kochen des Lariciresinols mit alkoholischer Kalilauge geht dasselbe in eine isomere Form vom Schmelzp. 95°[5]) [104°[4])] über. Auch unter verschiedenen Verhältnissen geht eine solche Umwandlung vor sich. Ebenso gehen die Derivate des bei 169° schmelzenden Lariciresinols in die des Isomeren über. Das isomerisierte Resinol löst sich leicht in Alkohol und kann daraus durch Petroläther gefällt werden. Bei 115—120° zersetzt es sich unter lebhafter Gasentwicklung. Das Phenolsalz der isomerisierten Substanz scheint in Wasser viel löslicher zu sein als das des Lariciresinols[5]). In wässerigen Halogensäuren löst sich das Isomere bei weitem schwieriger als das natürliche Produkt[4]).

Tetraacetyllariciresinol des isomerisierten Lariciresinols. Entsteht aus dem bei 104° schmelzenden Lariciresinol, gleichviel ob man Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid einwirken läßt. Schmelzp. 169°; entspricht völlig dem des natürlichen Lariciresinols.

Methyläther der isomeren Substanz $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$. Durch Lösen der Substanz in Methylalkohol, Zugabe der berechneten Mange Ätzkali und Jodmethyl und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser. Aus abs. Alkohol schöne Nadeln, die bei 165° schmelzen. Unterscheidet sich wesentlich vom entsprechenden Derivat des Lariciresinols[5]).

Diäthyläther der isomeren Substanz. Nadeln vom Schmelzp. 169°. Wird ebenso wie das Diäthyllariciresinol bereitet und scheint mit diesem identisch zu sein. Beim Kochen des isomeren Produktes mit Benzol scheiden sich plötzlich sehr feine Nadeln ab, welche bei 152—155° schmelzen. Bei Umkrystallisieren dieser aus abs. Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Petroläther wird wieder die bei 95° schmelzende Substanz erhalten.

[1]) M. Bamberger u. E. Vischner, Wiener Akad.-Berichte **109**, 445 [1900].
[2]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **108**, 392 [1899].
[3]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **106**, 518 [1897].
[4]) H. Hermann, Wiener Akad.-Berichte **111**, 880 [1902].
[5]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **108**, 508 [1899].

Myroxol. [1])

Mol.-Gewicht 780,54.
Zusammenfassung: 70,77% C, 8,72% H, 20,51% O.

$C_{46}H_{68}O_{10}$.

Vorkommen: In den Hülsen der Früchte von Myroxylon Pereirae.

Darstellung: Die harzigen Bestandteile der Früchte werden mit 1 proz. Kalilauge behandelt, und das darin gelöste Harz durch Zusatz höchst konzentrierter Kalilauge gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Körper läßt sich nicht verseifen, ist dagegen acetylierbar.

Nataloresinotannol. [2])

Mol.-Gewicht 414,18.
Zusammensetzung: 63,75% C, 5,35% H, 30,90% O.

$C_{22}H_{18}O_4(OH)_4$.

Vorkommen: In der Natalaloe.

Darstellung: Aus dem Reinharz der Natalaloe durch langdauernde Verseifung mit 2 proz. Pottasche-Lösung und Übersättigung der erhaltenen Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Das ausfallende Nataloresinotannol wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes Pulver, das sich wie das Resinotannol der Barbadosaloe, das Barbadoresinotannol, verhält. Löslich in Alkohol, Alkalien, Phenol, unlöslich in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schwarzbraunen, mit Kaliumbichromat braungelben, mit Bleiacetat braunen Niederschlag. Der in alkoholischer Kalilauge erzeugte schwarzbraune Niederschlag löst sich bei Zusatz von Wasser. Bei Oxydation mit Salpetersäure bildet sich Kohlensäure, im Rückstand ist Pikrinsäure und Oxalsäure nachweisbar. Bei der Kalischmelze bilden sich außer Kohlensäure geringe Mengen von Fettsäuren und Phloroglucin.

Derivate: **Benzoylverbindung** $C_{22}H_{18}(C_6H_5CO)_4O_4$. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Die Verbindung ist im Gegensatz zum Tannol leicht löslich in Chloroform; sie wird durch Eingießen der Chloroformlösung in konz. Alkohol gereinigt. Hellbraunes voluminöses Pulver. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Verbindung in Nataloresinotannol und Benzoesäure.

Oporesinotannol. [3])

Mol.-Gewicht 206,11.
Zusammensetzung: 69,83% C, 6,83% H, 23,34% O.

$C_{12}H_{14}O_3$.

Vorkommen: Im Umbelliferen-Opoponax als Ferulasäureester.

Darstellung: Durch Verseifen mit Schwefelsäure oder Kaliumcarbonat wird der unreine Harzalkohol abgeschieden, welcher durch häufiges Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsaurem Wasser gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraunes, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver, stark hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol, Kalilauge, Trichlormethan, Eisessig, Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Ammoniak, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst mit klarer dunkelbrauner Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid grünlichschwarze, mit Bleiessig hellbraune Fällung, mit Kaliumpermanganat Braunfärbung. Bei der Kalischmelze entsteht Buttersäure und ein aus Wasser krystallisierender, nicht analysierter Körper. Bei Behandlung mit konz. Salpetersäure entsteht Pikrinsäure und Oxalsäure.

Derivate: **Benzoylderivat** $C_{12}H_{13}O_3 \cdot C_6H_5CO$. Durch Behandlung einer Lösung des Tannols in 5 proz. Kalilauge mit einem kleinen Überschuß von Benzoylchlorid. Hellbraunes Pulver, das beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Resinotannol und Benzoesäure zerfällt.

[1]) A. Tschirch u. H. Germann, Archiv d. Pharmazie **234**, 641 [1896].
[2]) A. Tschirch u. J. Klaveness, Archiv d. Pharmazie **239**, 231 [1901].
[3]) A. Tschirch u. A. Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 260 [1899].

Panaresinotannol.[1])

Mol.-Gewicht 586,40.

Zusammensetzung: 69,62% C, 8,53% H, 21,85% O.

$C_{34}H_{50}O_8$.

Vorkommen: Im Burseraceen-Opoponax.

Darstellung: Der bei der Extraktion der Rohdroge mit Alkohol bleibende Körper wird mit Wasserdampf behandelt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast geruchloser Körper, der sich geschmolzen in goldgelbe, glänzende Fäden ausziehen läßt. Beim Reiben nicht elektrisch werdend. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer löslich in siedendem Äther, Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung konz. Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure. Bei Acetylierung und Benzoylierung treten die entsprechenden Radikale ein, doch gelang es nicht, einheitliche Verbindungen zu erhalten.

Peruresinotannol.[2])

Mol.-Gewicht 316,16.

Zusammensetzung: 68,3% C, 6,3% H, 25,4% O.

$C_{18}H_{20}O_5$.

Vorkommen: Im Perubalsam.

Darstellung: Es findet sich im Rückstand bei der Verseifung des Perubalsams. Durch Reinigung des Rückstandes, Lösen in Alkohol und Ausfällen mit alkoholischer Kalilauge wird das Kaliumsalz des Peruresinotannols gewonnen, aus welchem der Harzalkohol durch Säure abgespalten wird. Eine analysenreine Substanz wurde über die Bleiverbindung erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbraunes, leichtes Pulver ohne Geruch, das sich mit brauner Farbe in verdünnten und konz. Alkalien, Alkalicarbonaten, Aceton, Eisessig und Alkohol löst und aus letzteren bei starker Verdünnung mit Wasser wieder fällt. Löst sich spurenweise in Äther und Schwefelkohlenstoff, nicht in Petroläther. Bei schwachem Erwärmen mit brauner Farbe in Cinnamein löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefrotbrauner Farbe. Die Lösung absorbiert in dünner Schicht Violett und Blau bis $\lambda = 450\,\mu\mu$, außerdem bildet sich ein undeutlich begrenztes Band zwischen $\lambda = 550\,\mu\mu$ und $\lambda = 500\,\mu\mu$. Die gelbe alkoholische Lösung des Resinotannols wird durch Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure rotbraun und zeigt dann ein mattes Band bei *D*. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, in konz. Salzsäure mit schwarzer Farbe; die alkoholische Lösung bildet nach Zusatz von Eisenchlorid einen rotbraunen, nach Zusatz von Bleiessig einen schmutzig gelbweißen und mit Kaliumbichromat einen braungelben Niederschlag. Durch konz. Salpetersäure erfolgt bei mäßiger Oxydation Bildung von Pikrinsäure, bei energischerer Einwirkung entsteht Oxalsäure.

Derivate: Kaliumverbindung $C_{18}H_{19}O_5K$. Durch Zusatz frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge zur konz. alkoholischen Lösung des Alkohols.

Acetylderivat $C_{18}H_{19}O_5 \cdot CH_3CO$. Durch 48stündiges Behandeln mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 150°. Hellgelbes Pulver, unlöslich in Alkohol und Alkalien, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig.

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_5 \cdot C_6H_5CO$. Hellgelbes Pulver, löslich in Aceton, Chloroform, Zinnamein, heißer Natronlauge, bei 80° teilweise zersetzlich.

Cinnamylderivat. Aus Cinnamylchlorid mit Peruresinotannol in 50proz. Natronlauge. Hellgelbes Pulver. Mäßig löslich in Alkohol, Äther, zum Teil in Aceton, leicht löslich in Chloroform.

Pinoresinol.

Mol.-Gewicht 344,16.

Zusammensetzung: 66,28% C, 5,81% H, 27,91% O.

$C_{19}H_{20}O_6$ [3]).

Vorkommen: Im Überwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus laricio poir.)[4]).

---

[1]) A. Tschirch u. A. Baur, Archiv d. Pharmazie **233**, 219 [1895].

[2]) A. Tschirch u. H. Trog, Archiv d. Pharmazie **232**, 82 [1894].

[3]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **106**, Abt. IIb, 497 [1897].

[4]) M. Bamberger, Wiener Akad.-Berichte **103**, Abt. IIb, 445 [1894].

Darstellung: Das Harz wird in verdünntem Alkohol gelöst und so viel festes Ätzkali zugegeben, bis sich ein dicker Brei bildet. Der Niederschlag wird wiederholt mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und durch Ätzkali wieder ausgefällt. Die Operation wird so lange wiederholt, bis ein rein weißer Körper resultiert. Dieser wird gelöst und bei 3—4° durch Zusatz von Salzsäure zerlegt. Aus der abgekühlten Lösung fällt das Pinoresinol als Pulver aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol dicke Drusen, die zwischen 80—90° schmelzen. Aus der Kaliumverbindung scheidet es sich, wenn die Lösung sehr verdünnt war, unter Umständen krystallinisch, sonst amorph ab. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, Petroleum; sehr schwer löslich in Petroleumäther und Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Schmelzpunkt des krystallisierten Produktes 122°. Bei Reduktion mit Natriumamalgam in verdünnter Natronlauge entsteht nach Ansäuern mit Salzsäure ein flockiger Niederschlag, dessen Analyse auf die Formel $C_{18}H_{20}O_6$ stimmte. Durch Einwirkung konz. Schwefelsäure werden Krystalle erhalten, welche der Pikrinsäure sehr ähnlich sind und bei 122° schmelzen und der als Dinitroguajacol identifiziert wurden. Bei Einwirkung von Brom wird ein Produkt erhalten, das in weißen Nadeln krystallisiert, welche bei 225° schmelzen, schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform sind, und das wahrscheinlich als ein Dibrompinoresinol aufzufassen ist.

Bei der trockenen Destillation des Pinoresinols wurden Guajacol, Kresol, Isoeugenol oder Eugenol erhalten und die Gegenwart von Homobrenzcatechin wahrscheinlich gemacht[1]).

Derivate:[2]) **Pinoresinolkalium.** Leicht löslich in kaltem Wasser, ebenso in Methylalkohol; fast unlöslich in Äthylalkohol. Beim Trocknen leicht zersetzlich und dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich. Aus der wässerigen Lösung des Pinoresinolkaliums scheidet sich bei Einleiten von Kohlensäure oder Zugabe von Mineralsäuren das Pinoresinol aus.

Diacetylpinoresinol $C_{19}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$. Entsteht beim 20stündigen Erhitzen von Pinoresinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Hell gefärbtes Öl, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrend. Aus Eisessig umkrystallisiert weiße feine Nadeln. Schmelzp. 164°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Benzoylpinoresinol $C_{19}H_{18}O_6(C_7H_5O)_2$. Aus Pinoresinolkalium durch Behandlung mit Ätznatron und Benzoylchlorid. Aus Eisessig umkrystallisiert kurze Prismen, bei 160° schmelzend. Unlöslich in Kalilauge, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol.

Dimethylpinoresinol $C_{19}H_{18}O_6(CH_3)_2$. Aus der Kaliumverbindung durch Lösen in Methylalkohol und Kochen während zweier Tage mit Kalihydrat und Jodmethyl. Aus Benzollösung scheiden sich durch Petroläther schöne glänzende Blättchen ab, ebenso aus konz. Alkohol. Schmelzp. 94—98°.

Diäthylpinoresinol. Wird erhalten durch Lösen von Pinoresinolkalium in Methylalkohol und Zugabe von Kalihydrat und Äthyljodid. Aus abs. Alkohol schöne lange weiße Nadeln. Unlöslich in verdünnter Kalilauge. Schmelzp. 118°.

Pinoresinotannol.[3])

Mol.-Gewicht 548,29.

Zusammensetzung: 70,07% C, 6,56% H, 23,37% O.

$$C_{32}H_{36}O_8.$$

Vorkommen: Im Überwallungsharz der Schwarzföhre und der Fichte.

Darstellung: Der in Äther unlösliche Teil des Überwallungsharzes wird in Alkohol gelöst und die Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, worauf sich ein schmutzigweißer Niederschlag abscheidet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellbrauner Körper, welcher die für die Tannole charakteristischen Eigenschaften zeigt. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid wird ein braunschwarzes, mit doppeltchromsaurem Kali ein rotbrauner, mit Bleizucker ein hellbrauner Niederschlag erhalten.

Benzoylresinotannol $C_{32}H_{34}O_6(OC_6H_5CO)_2$ oder $C_{32}H_{33}O_5(OC_6H_5CO)_3$. Hellbraunes Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton. Entsteht durch Lösen des Tannols in 10proz. Natronlauge und Zusatz von Benzoylchlorid.

[1]) M. Bamberger u. E. Vischner, Wiener Akad.-Berichte **109**, Abt. IIb, 723 [1900].
[2]) M. Bamberger, Wiener Akad.-Berichte **103**, Abt. IIb, 445 [1894].
[3]) M. Bamberger u. A. Landsiedl, Wiener Akad.-Berichte **106**, 512 [1897].

Dimethylpinoresinotannol $C_{32}H_{34}O_6(OCH_3)_2$. Durch Kochen des in Holzgeist gelösten Resinotannols mit Methyljodid und Ätzkali während dreier Tage am Rückflußkühler und Behandeln des Reaktionsproduktes nach Abdestillieren des Methylalkohols mit salzsäurehaltigem Wasser. Amorphes, hellbraunes Pulver, in Kalilauge völlig unlöslich.

Sagaresinotannol.[1]

Mol.-Gewicht 396,22.
Zusammensetzung: 72,72% C, 7,07% H, 20,21% O.

$$C_{24}H_{28}O_5.$$

Vorkommen: Im Sagapenum als Umbelliferonäther.

Darstellung: Der durch Zerlegung des Harzes mit Schwefelsäure erhaltene braune Rückstand wird durch Lösen in Ammoniak und Alkohol und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbrauner Körper von neutraler Reaktion. Leicht löslich in Kalilauge, Ammoniak, Schwefelsäure und Eisessig; weniger leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton; unlöslich in Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Fällt aus seinen Lösungsmitteln teils bei Verdünnen mit Wasser, teils bei Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken aus. Gibt typische Resinotannolreaktion; es wird in alkoholischer Lösung durch alkoholische Kalilauge als brauner Niederschlag ausgefällt, der sich an der Luft schwarz färbt, wobei unter Zerfließen sich durch die Kohlensäure der Luft freies Resinotannol abspaltet. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid sofort, mit Kaliumbichromat nach einiger Zeit deutliche Fällung. Bei Oxydation des Resinotannols mit Salpetersäure nach den Angaben von Conrady wurde Oxypikrinsäure oder Styphninsäure $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ erhalten. Camphersäure scheint sich nicht zu bilden.

Derivate: Mit Brom und Jod wurden Additionsprodukte erhalten, die aber nicht als einheitlich aufzufassen sind.

Acetylderivat $C_{24}H_{27}O_5 \cdot CH_3CO$. Wird erhalten durch mehrtägiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser. Braunes Pulver, leicht löslich in Natronlauge, Schwefelsäure und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

Benzoylderivat $C_{24}H_{27}O_5 \cdot C_6H_5CO$. Entsteht bei Zusatz von Benzoylchlorid zu dem in verdünnter Kalilauge gelösten Resinotannol. Braungelber Körper, leicht löslich in Chloroform und Schwefelsäure; wenig löslich in Natronlauge, ebenso in Alkohol und Äther.

Siaresinotannol.[2]

Mol.-Gewicht 206,11.
Zusammensetzung: 69,9% C, 6,8% H, 23,3% O.

$$C_{12}H_{14}O_3.$$

Vorkommen: In der Siambenzoe als Benzoesäureester.

Darstellung: Die vom Benzoresinol befreite braune Flüssigkeit wird mit alkoholischem Kali ausgefällt. Das Kalisalz wird zersetzt und durch wiederholtes Umfällen mit Salzsäure gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Löslich in Alkohol; wenig löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Toluol. In konz. Lösung von Natriumsalicylat löst es sich, ebenso wie das Resinotannol aus Sumatrabenzoe, mit brauner Farbe. Die Lösung riecht intensiv nach Phosphor. Durch Zusatz von Wasser wird das Resinotannol wieder ausgefällt. In konz. Schwefelsäure löslich mit rotbrauner Farbe; die Lösung zeigt nur schwache Fluorescenz. Das Spektrum in dünner Schicht zeigt eine breite Verdunkelung zwischen $\lambda = 490\,\mu\mu$ und $\lambda = 550\,\mu\mu$. Durch Einwirkung konz. Salpetersäure entsteht Pikrinsäure; verdünnte Salpetersäure oxydiert zu einem Körper, der sich wie ein Phlobaphen verhält und sich nur in Alkalien mit tiefroter Farbe löst.

Derivate: Kaliumverbindung $C_{12}H_{13}O_3K + H_2O$. Entsteht durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Siaresinotannol mit frisch bereiteter Kalilauge. Beim Trocknen schwarzbraunes Pulver, dessen Eigenschaften denen des Benzoresinotannols entsprechen.

---

[1] M. Hohenadel, Diss. Bern 1895.
[2] A. Tschirch u. F. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **231**, 472 [1893].

Acetylresinotannol $C_{12}H_{13}O_3 \cdot CH_3CO$. Entsteht durch 24stündiges Erhitzen des Resinotannols mit Essigsäureanhydrid auf 150° im Rohr. Hellgelbes Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wird. Mäßig löslich in heißem Alkohol; löslich in Aceton, Eisessig, Toluol und Benzol; leicht löslich in Chloroform.

Storesinol. [1]

Mol.-Gewicht 250,21.
Zusammensetzung: 76,8% C, 10,4% H, 12,8% O.

$C_{16}H_{26}O_2$.

Vorkommen: Im orientalischen Styrax.

Darstellung: Das aus dem Styrax gewonnene Resin wird mit Natronlauge verseift, wobei das Natriumsalz des Resinols sich ausscheidet. Aus ihm wird durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure das Resinol abgeschieden und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, geruchloses, beim Reiben stark adhärierendes Pulver vom Schmelzp. 156—161°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, Eisessig und sehr verdünnten Laugen; unlöslich in Petroläther. Konnte krystallisiert nicht erhalten werden. Ist isomer mit Benzoresinol. Dreht nach rechts $[\alpha]_D = +13° 31'$.

Löst sich in konz. Schwefelsäure rot mit grüner Fluorescenz. Gibt spektroskopisch bei mäßig dicker Schicht ein breites Band zwischen $\lambda = 510\ \mu\mu$ und $\lambda = 550\ \mu\mu$. Reaktionen: Liebermannsche Reaktion: kirschrot, veilchenblau, schmutziggrün mit Fluorescenz. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform gelblichrot, Schwefelsäure gelbbraun bis rot mit grünlicher Fluorescenz. Beim Eindampfen von etwas Storesinol mit einem Tropfen Salpetersäure entsteht ein gelbbräunlicher Flecken, der von Ammoniak mit gelbroter Farbe gelöst wird. Schmelzendes Kali oder Natron ergibt Bildung von Essig- und Salicylsäure. Bei Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom wird eine rotbraune, grün fluorescierende, aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, die Benzol, Phenol und Toluol enthält. Bei der Trockendestillation entsteht Phenol und Kresol. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure und Oxalsäure. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht o-Phthalsäure und eine in Wasser unlösliche Säure.

Derivate: Storesinolkalium. Durch Lösen von Storesinol in verdünnter Kalilauge, Versetzen der Lösung mit Kaliumhydroxyd und Kochen während einiger Minuten. Nädelchen, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

Methyläther $C_{16}H_{25}O_2CH_3$. Durch mehrtägiges Behandeln einer konz. Lösung von Storesinol in Methylalkohol mit einem Überschuß von Methyljodid.

Succinoabietol. [2]

Mol.-Gewicht 572,48.
Zusammensetzung: 83,91% C, 10,48% H, 5,61% O.

$C_{40}H_{60}O_2$.

Vorkommen: Im Bernstein.

Bildung: Bei Spaltung der Succinoabietinsäure mit 5proz. alkoholischer Kalilösung neben Succinosilvinsäure ($C_{24}H_{36}O_2$).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblichweißes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; nicht löslich in Petroläther.

Derivat: Acetylderivat $C_{40}H_{58}O_2 \cdot (C_2H_3O)_2$. Durch Kochen des Abietols mit Essigsäureanhydrid und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Krystallinisches Pulver aus verdünntem Alkohol beim Abkühlen der Lösung in Eis. Schmelzp. 92°.

---

[1]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 1906. S. 296ff.
[2]) A. Tschirch u. E. Aweng, Archiv d. Pharmazie **232**, 675 [1894].

Succinoresinol.[1]

Mol.-Gewicht 260,16.
Zusammensetzung: 55,35% C, 7,75% H, 36,90% O.

$C_{12}H_{20}O_6$.

Vorkommen: Im Succinit, der wichtigsten Bernsteinart, als Bernsteinsäureester.

Darstellung: Der in Alkohol unlösliche Anteil des Succinits, das Succinin (Berzelius), wird mit Kalilauge verseift; nach Entfernung der Bernsteinsäure als Kaliumsalz und der überschüssigen Kalilauge bleibt ein Rückstand, die Kaliumverbindung des Succinoresinols, die durch Schwefelsäure aufgespalten wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus einer ätherisch-alkoholischen Lösung, der man 80 proz. Alkohol bis zur eben eintretenden Trübung zufügt, weißes Pulver vom Schmelzpunkt 275°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Die Verbindung hat geringen Schwefelgehalt.

Derivate: Acetylderivat. Durch 2tägige Behandlung des Resinols mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler.

Kaliumverbindung. Amorphe Masse. Entsteht bei Lösung des Resinotannols in verdünnter alkoholischer Kalilauge und Zusatz von festem Kalihydrat.

Sumatraresinotannol.[2]

Mol.-Gewicht 300,16.
Zusammensetzung: 72,0% C, 6,66% H, 21,34% O.

$C_{18}H_{20}O_4$.

Vorkommen: In der Sumatrabenzoe.

Darstellung: Die von dem Resinol abfiltrierte braune Lauge wird mit Salzsäure versetzt, wobei ein Gemisch von Resinotannol mit Resinol ausfällt. Zur Trennung vom Resinol dient die Eigenschaft des Resinotannols, im Gegensatz zum Resinol aus einer konz. alkoholischen Lösung durch alkoholisches Kali gefällt zu werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geruch- und geschmackloses hellbraunes Pulver. Schwerer als Resinol in Alkohol löslich; leichter bei Zusatz von etwas Wasser; nur zum Teil löslich in Eisessig; sehr wenig löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Toluol. Löst sich in Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit, mit tiefrotbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die verdünnte Lösung absorbiert Blau und Violett. Färbt sich bei Erhitzen auf 195—200° dunkel. Gibt Gerbstoffreaktionen. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid braunschwarzen, mit Bleiacetat hellbraunen, mit Kaliumbichromat rotbraunen Niederschlag, mit konz. Salzsäure tiefschwarze Färbung. Bei Einwirkung konz. Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure; verdünnte Salpetersäure bewirkt Oxydation und Nitrierung; das Reaktionsprodukt verhält sich phlobaphenähnlich. Bei Einwirkung schmelzenden Kalis entsteht Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure.

Derivate: Resinotannolkalium $C_{18}H_{19}O_4K$. Durch Lösung des Resinotannols in wenig konz. Alkohol und Fällen des Filtrates mit alkoholischem Kali. Brauner, leicht zersetzlicher Körper. Unlöslich in Alkohol und Äther.

Äthyläther $C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$. Aus alkoholischer Resinollösung unter Zusatz von Jodäthyl und Kali. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird nach Abdampfen in Alkohol und Chloroform gelöst, und die Lösung in Wasser eingegossen. Hellbraunes Pulver, leicht löslich in Chloroform und Essigsäure; wenig löslich in Alkohol, Äther, Ammoniak und Kalilauge.

Ugandaaloresinotannol.[3]

Mol.-Gewicht 414,18.
Zusammensetzung: 63,74% C, 5,35% H, 30,91% O.

$C_{22}H_{22}O_8$.

Vorkommen: In der Ugandaaloe, deren Harz der Paracumarsäureester des Ugandaaloresinotannols bildet.

---

[1]) A. Tschirch u. E. Aweng, Archiv d. Pharmazie **232**, 681 [1894].
[2]) A. Tschirch u. F. Lüdy, Archiv d. Pharmazie **231**, 70 [1893].
[3]) A. Tschirch u. J. Klaveness, Archiv d. Pharmazie **239**, 241 [1901].

Darstellung: Das aus der Acetonlösung der Aloe durch Äther ausgefällte Harz wird gereinigt, und bei Verseifung mit Kaliumcarbonatlösung unter Durchleiten von Wasserdampf das Tannol gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes Pulver, identisch mit dem Alkohol der Natalaloe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwarzbraun, mit Kaliumbichromat entsteht ein braungelber, mit Bleiacetat ein brauner Niederschlag. Der durch alkoholische Kalilauge gebildete schwarzbraune Niederschlag löst sich bei Zusatz von Wasser.

Xanthoresinotannol.

Mol.-Gewicht 722,37.

Zusammensetzung: 71,43% C, 6,42% H, 22,15% O.

$$C_{43}H_{45}O_9 \cdot OH.$$

Vorkommen: Im gelben Acaroidharz (Xanthorrhoea-Harz). Bildet zu 80% als Paracumarsäureester den Hauptbestandteil des Harzes[1]).

Darstellung: Das durch Verseifung mit Kalilauge aus dem Harz erhaltene Tannol wird durch Lösen mit Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol.

Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Pikrinsäure[2]). Bei Einwirkung von Natriumsuperoxyd erhält man geringe Mengen von Paracumarsäure. Bei Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom findet sich im Destillat Phenol, Naphthalin, Benzol und Toluol. Andere Oxydationsmittel sowie Reduktionsmittel sind ohne Wirkung.

Derivate: Benzoylverbindung $C_{43}H_{45}O_{10} \cdot C_6H_5CO$. Entsteht durch Benzoylierung in alkalischer Lösung. Zeigt im allgemeinen gegenüber den genannten Lösungsmitteln umgekehrtes Verhalten wie das Resinotannol.

Acetylverbindung $C_{43}H_{45}O_{10} \cdot CH_3CO$. Entsteht durch 24stündiges Erhitzen des Harzalkohols im Schießofen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180°. Zeigt gleiche Lösungsverhältnisse wie die Benzoylverbindung; im Gegensatz zu dieser in Eisessig löslich.

Zanaloresinotannol.[3])

Mol.-Gewicht 414,18.

Zusammensetzung: 63,74% C, 5,35% H, 30,91% O.

$$C_{22}H_{22}O_8.$$

Vorkommen: In der Zanzibaraloe.

Darstellung: Der bei der Hydrolyse des Reinharzes erhaltene Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen in 96proz. Alkohol gelöst, die Lösung in einen großen Überschuß angesäuerten Wassers eingegossen. Der erhaltene voluminöse Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunes, geschmackloses Pulver von schwach aromatischem Geruch. Leicht löslich in Kalilauge, wässeriger Ammoniaklösung, Äthylalkohol, Amylalkohol, Schwefelsäure und Phenol; nicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Essigäther. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen, mit Kaliumbichromat einen gelbbraunen Niederschlag. Das Zanaloresinotannol ist isomer mit dem Tannol der Kapaloe und der Natalaloe.

---

[1]) A. Tschirch u. K. Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **234**, 698 [1896].
[2]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 84 [1846].
[3]) A. Tschirch u. R. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **243**, 417 [1905].

Harzsäuren.[1]

Von

Max Dohrn und **Albrecht Thiele**-Berlin.

Abietinsäure.

Mol.-Gewicht $C_{19}H_{28}O_2$ 288,28.
Zusammensetzung: 79,09% C, 9,81% H, 11,10% O.
Mol.-Gewicht $C_{20}H_{30}O_2$ 302,30.
Zusammensetzung: 79,39% C, 10,02% H, 10,59% O.

$C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$.

```
              CH2  CH2
         H2C/   \ /  \CH2
               CH  |
         HC     CH  |
                     CH2          (Dekahydroretencarbonsäure?)
  H3C · C/    /\  /
               CH CH2
  HOOC · C    /CH
          \  //
          C · C3H7
```

Über die Konstitution[2]. — Hierzu vgl. Kolophonsäure, Sapinsäure, Sylvinsäure.

Vorkommen: Im Harze von Pinus Abies, Abies excelsa, überhaupt von Abietineen[3], im Kolophonium der Terpentindestillation[4], im Überwallungsharz der Fichte als Ester[5], in Harzölen[6].

Darstellung: Durch Behandlung des 2 Tage in 70 proz. Alkohol aufbewahrten Kolophoniums mit Eisessig[7]. Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Kolophoniumlösung[8]. Aus Harzölen durch Natronlauge[9] oder Soda[6]. Durch Destillation von Kolophonium unter vermindertem Druck oder mit überhitztem Dampf (Easterfield und Bagley). Aus Kolophonium durch Ausschütteln mit 1 proz. Ammoncarbonatlösung und mit 1 proz. Sodalösung[10]. Aus

[1] Benzoesäure und Zimtsäure s. unter „Aromatische Säuren".
[2] Tschirch u. Studer, Archiv d. Pharmazie **241**, 523 [1903]. — Easterfield u. Bagley, Proc. Chem. Soc. London **20**, 112 [1904]; Journ. Chem. Soc. London **85**, 1238 [1904]. — Endemann, Amer. Chem. Journ. **33**, 523 [1905]. — Levy, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1739 [1905]. — Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 120 [1907]. — Koritschoner, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 641 [1907]. — Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 356 [1907]. — Levy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3658 [1907]; **42**, 4305 [1909]. — Tschirch, Die Harze u. die Harzbehälter. Leipzig 1906. — Bucher, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 374 [1910].
[3] Maly, Annalen d. Chemie **129**, 102 [1864]. — Mach, Monatshefte f. Chemie **14**, 190 [1893].
[4] Maly, Jahresber. d. Chemie **1861**, 389. — Frankforter, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 561 [1909].
[5] Bamberger u. Landsiedl, Monatshefte f. Chemie **18**, 495 [1897].
[6] Tschirch u. Wolff, Archiv d. Pharmazie **245**, 1 [1907].
[7] Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1441 [1879].
[8] Flückiger, Jahresber. d. Chemie **1867**, 727.
[9] Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 888 [1880].
[10] Tschirch u. Studer, Archiv d. Pharmazie **241**, 495 [1903].

dem glasartigen Destillat des Kolophoniums vom Siedep. 255—258° bei 13 mm durch Methylalkohol[1]). Aus dem Fichtenharz durch alkoholisches Natriummethylat[2]).

Physiologische Eigenschaften: Abietinsäure geht, als Na-salz verfüttert oder schneller in Verbindung mit ätherischen Ölen, als solche in den Harn[3]). Einfluß auf Fermente: In gemischten Kulturen begünstigt die Säure (in $^1/_5$ n-KOH) das Wachstum des Organismus, der am reichlichsten vertreten ist[4]). Die Reinheit der Gärung beeinflußt sie günstig[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach Tschirch existiert die Säure in drei Modifikationen: α-Säure: Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver; aus Alkohol rhombische Tafeln vom Schmelzp. 155° (sintert bei 143°). Bildet ein unlösliches Bleisalz und ein sich am Licht dunkelfärbendes Silbersalz[10]). β-Säure: Tafeln aus Alkohol wie die α-Säure. Schmelzp. 158° (sintert bei 145°). Bildet kein Bleisalz, wohl aber ein Ag-Salz[5]). γ-Säure: Tafeln aus Alkohol vom Schmelzp. 153—154°. $[\alpha]_D = -35,75°$. Destilliert unzersetzt bei 60 mm Druck und schmilzt dann bei 161° (aus Alkohol). Bildet ein unlösliches Bleisalz. Gehalt des Kolophoniums an Abietinsäuren: 30% α-Säure, 22% β-Säure, 31,6% γ-Säure. Säure- und Verseifungszahlen[6]). Die Angaben über den Schmelzpunkt der Abietinsäure variieren: Schmelzp. 153—154° (aus Eisessig) (Mach); Schmelzp. 160—165° (Easterfield und Bagley); Schmelzp. 166—167°, Säure aus Harzöl (Tschirch und Wolff); Schmelzp. 182° (aus Methylalkohol) (Levy). — $[\alpha]_D = -66,66 - 69,96°$ (für Alkohol, c = 3,2448) (Mach); Brechungsvermögen n = 1,3645 (in alkoholischer Lösung). Die Abietinsäure ist in organischen Solventien löslich, in H_2O unlöslich. Durch Oxydation mit CrO_3 entsteht Trimellitsäure neben Essigsäure. Durch Reduktionsmittel oder durch die Kalischmelze wird sie kaum angegriffen. Sie nimmt Brom auf[7]). Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Toluol, Naphtalin und Derivate[8]). Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Reten $C_{18}H_{18}$[9]), mit Eisenfeilspänen oder mit rauchender JH auf 200° Abieten $C_{18}H_{28}$ (Siedep. 340—345°) (Easterfield und Bagley)[10]). Bei 135° spaltet Abietinsäure bereits CO_2 ab[11]). Geschwefelte Abietinsäure[12]) Einfluß der Abietinsäure auf die photographische Platte[13]). Bestimmung der Säure in Harzen[14]).

Salze: Sie sind meist amorph; löslich in Terpentinöl, in reinem Äther teilweise unlöslich. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den beiden Formeln der Säure $C_{19}H_{28}O_2$[15]) oder $C_{20}H_{30}O_2$[1]). — $C_{19}H_{27}NH_4O_2 + C_{19}H_{28}O_2$, unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol oder Äther. — $C_{20}H_{29}NaO_2$, Nadeln, löslich in Alkohol oder H_2O. — $C_{19}H_{27}KO_2$ oder $C_{20}H_{29}KO_2$. — $C_{19}H_{27}KO_2 + 3\,C_{19}H_{28}O_2$, aus Alkohol vom Schmelzp. 183°. — $(C_{19}H_{27}O_2)_2Mg + 2\,C_{19}H_{28}O_2$ (?). — $(C_{19}H_{27}O_2)_2Mg$. — $(C_{19}H_{27}O_2)_2Ca$, löslich in Alkohol oder $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$, löslich in Äther. — $(C_{19}H_{27}O_2)_2Ba$. — $(C_{19}H_{27}O_2)_2Zn$, unlöslich in H_2O, löslich in Äther. — $(C_{19}H_{27}O_2)_2Cu$, löslich in Äther oder CS_2. — $C_{19}H_{27}AgO_2$ oder $C_{20}H_{29}AgO_2$, amorphes Pulver. — Trimethylaminsalz $N(CH_3)_3 \cdot C_{19}H_{28}O_2$, Prismen aus abs. Alkohol.

Methylester $C_{20}H_{29}O(OCH_3)$, aus dem Natrium- oder Silbersalz und Jodmethyl[1]). Geruchloses Öl. Siedep. 220—221° bei 13 mm.

Äthylester $C_{20}H_{29}O(OC_2H_5)$. Farb- und geruchloses Öl vom Siedep. 236—238° bei 17,5 mm[1]).

Glycerinester. Schmelzp. 125°, löslich in Alkohol oder Äther[16]).

Chlorid $C_{19}H_{29}COCl$, aus der Säure durch PCl_5. Destilliert im Vakuum nicht unzersetzt[1]).

1) Levy, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1739 [1905].
2) Levy, D. R. P. 26 207 [1908].
3) v. Zeissl, Wien. med. Wochenschrift **1863**, Nr. 7. — Med. Klinik **1910**, Nr. 19.
4) Effront, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1556 [1903].
5) Effront, Moniteur scient. [4] **19**, **II**, 721 [1905].
6) Tschirch u. Studer, Archiv d. Pharmazie **241**, 495 [1903].
7) Endemann, Journ. Franklin Instit. **165**, 217 [1908].
8) Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 269 [1878].
9) Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 4200 [1903].
10) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1885 [1884]; **18**, 2167 [1885].
11) Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1852 [1905].
12) Pertsch, D. R. P. 78 725. — Friedländer. Fortschritte d. Teerfabrikation **4**, 1324.
13) Russel, Proc. Royal Soc. London, Serie B, **80**, 376 [1908].
14) Rebs, Chem. Centralbl. **1907**, **I**, 997.
15) Maly, Annalen d. Chemie **129**, 96 [1864]. — Mach, Monatshefte f. Chemie **14**, 190 [1893]; **15**, 627 [1894].
16) Maly, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 33.

Anhydrid (?), das Fichtenharz nach dem Trocknen bei 100°[1]). Gelbes, sprödes Harz. Löslich in Alkohol oder Äther.

Amid. Schmelzp. 63° (Mach).

Dichlorabietinsäure $C_{19}H_{26}Cl_2O_2$ (?), aus Abietinsäure durch trocknes Chlor[2]). Schmelzpunkt 124°.

Bromabietinsäure $C_{19}H_{27}BrO_2$ (?), aus der Säure durch Brom[3]). Schmelzp. 134°. Löslich in Alkohol oder CS_2.

Hydroabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$, aus Abietinsäure in warmer, alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam[4]). Blättchen vom Schmelzp. 160° (beginnen bei 140° bereits zu sintern). Löslich in Alkohol oder Äther. Bildet Salze.

Tetrahydroxyabietinsäure $C_{20}H_{34}O_6$, durch Oxydation der Säure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung[5]). Schmelzp. 246—247°, aus Aceton oder verdünntem Alkohol. Einbasische Säure; bildet Salze.

Abieninsäure.

Mol.-Gewicht 208,20.

Zusammensetzung: 75,00% C, 9,62% H, 15,38% O.

$$C_{13}H_{20}O_2.$$

Vorkommen: Im Straßburger Terpentin[6]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Balsams mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver vom Schmelzp. 114—115°. Optisch inaktiv. S.-Z. (dir.) 176,4. V.-Z. (kalt) 238,0, (heiß) 257,6. — $C_{13}H_{19}KO_2$.

Abietolsäure.

Mol.-Gewicht 300,28.

Zusammensetzung: 80,00% C, 9,33% H, 10,67% O.

$$C_{20}H_{28}O_2.$$

Vorkommen: Im Straßburger Terpentin[7]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Terpentins mit Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Methyl-Äthylalkohol vom Schmelzp. 152—153°, sintern schon bei 136°. Inaktiv. S.-Z. (dir.) 189. V.-Z. (kalt) 308, (heiß) 350.

$C_{20}H_{27}KO_2$. — $C_{20}H_{26}K_2O_2$.

Abietinolsäure.

Mol.-Gewicht 248,24.

Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.

$$C_{16}H_{24}O_2.$$

Vorkommen: Im Straßburger Terpentin[7]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Terpentins mit Sodalösung erhält man das amorphe Säuregemisch der α- und β-Säure; sie lassen sich durch Blei trennen; die α-Säure wird gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: α-Säure: Schmelzp. 95—96°. Einbasisch. S.-Z. (dir.) 218,4. V.-Z. (kalt) 235,2, (heiß) 285,6. — β-Säure: Schmelzp. 93—94°. Einbasisch. S.-Z. (dir.) 217. V.-Z. (kalt) 229,6, (heiß) 266.

$C_{16}H_{23}KO_2$.

1) Maly, Annalen d. Chemie **132**, 252 [1864].
2) Maly, Jahresber. d. Chemie **1861**, 391.
3) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1443 [1879].
4) Maly, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 33.
5) Levy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4305 [1909]. — Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 1230 [1901]. — Mach, Monatshefte f. Chemie **15**, 638 [1894].
6) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 411 [1900].
7) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 418 [1900].

Agaricinsäure.

Mol.-Gewicht 406,40.

Zusammensetzung: 64,96% C, 9,94% H, 25,10% O.

$$C_{22}H_{40}O_7 + 1^1/_2 H_2O = C_{16}H_{33}CH \cdot (COOH)C \cdot (OH) \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot (COOH)$$ [1].

Vorkommen: Im Lärchenschwamm (Agaricus albus; Polyporus officin)[2].

Darstellung: Durch Auskochen des zerkleinerten Lärchenschwammes und Behandeln mit verdünntem Alkohol.

Physiologische Eigenschaften: Die Säure wirkt hämolytisch auf die roten Blutkörperchen des Hundes, Kaninchens, der Ratte und Klapperschlange[3]. Wirksamer Bestandteil des schweißmindernden Lärchenschwammes[4].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 141,5—142° (aus verdünntem Alkohol). Löslich in Eisessig, weniger in Äther und Benzol. Quillt beim Kochen mit H_2O auf, löst sich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. $[\alpha]_D^{19^\circ} = -8,84$ (in 3 Mol. NaOH 12,41% Säure gelöst). $[\alpha]_D^{18^\circ} = -9,82^\circ$ (in 3 Mol. KOH 9,84% Säure). Geht beim Erhitzen in das Anhydrid über. Oxydation mittels rauchender HNO_3 liefert Bernsteinsäure und Fettsäuren. Einwirkung von Alkalidichromat auf Agaricinsäure[5]. Mit verdünnter H_2SO_4 erwärmt, entsteht Heptdecylmethylketon $C_{17}H_{35}COCH_3$ (Schmelzp. 55—56°)[6].

Salze: Die Säure bildet zwei Reihen Salze. NH_4-Na-K-Ba-Ag-Salze (Jahns). Bi-Verbindungen[7]. $C_{22}H_{37}Ag_3O_7$ [1].

Derivate: **Trimethylester** $C_{25}H_{46}O_7$. Siedep. 63—64° [1][7].

Triäthylester $C_{28}H_{52}O_7$. Schmelzp. 36—37° [1][7][8]. Benzoylverbindung der Ester[1].

Acetylagaricinsäure. Aus der Säure durch Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 81° [7][8].

Monophenetitid $HO \cdot C_{14}H_{27}(COOH)CO \cdot C_8H_{10}ON$. Farblose Krystalle. Schmelzp. 100° (H_2O frei)[9].

Diphenetitid $HO \cdot C_{14}H_{27}(COC_8H_{10}ON)_2$. Aus der Säure und p-Phenetidin bei 140 bis 160° [10]. Krystalle vom Schmelzp. 151°.

Anhydrid $C_{21}H_{36}O_3$. Schmelzp. 35—36° (aus verdünntem Alkohol)[1][2].

Oxim $C_{19}H_{39}ON$. Schmelzp. 76—77° (aus verdünntem Alkohol)[1].

Aleuritinsäure.

Mol.-Gewicht 246,26.

Zusammensetzung: 63,35% C, 10,66% H, 25,99% O.

$$C_{13}H_{26}O_4.$$

Vorkommen: Im Stocklack als Ester[11].

Darstellung: Aus dem ätherunlöslichen Teil Stocklackreinharzes durch Verseifen mit 10proz. KOH und Durchleiten von Wasserdämpfen. Die Reindarstellung erfolgt über das Mg-Salz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen (aus verdünntem Alkohol) oder Nadeln (aus H_2O) vom Schmelzp. 101,5°.

$(C_{13}H_{25}O_4)_2Mg + C_{13}H_{26}O_4$. In H_2O oder Alkohol leicht löslich. Konglomerate feiner Nadeln. — $(C_{13}H_{25}O_4)_2Ba + C_{13}H_{26}O_4$. Krystalle aus verdünntem Alkohol; in H_2O leichter löslich. — $(C_{13}H_{25}O_4)_2Pb + C_{13}H_{26}O_4$. Nadeln aus verdünntem Alkohol; in H_2O schwerer löslich.

1) Thoms u. Vogelsang, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 145 [1907].

2) Jahns, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 260 [1883]. — Tunmann, Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Physik **47**, 157 [1909].

3) Noguchi, Univ. of Pennsylvania, Med. Bull. **1902**, Nov.

4) Hofmeister, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **25**, 189 [1888].

5) Riedels Berichte **9—10** [1909].

6) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1672 [1879].

7) Siedler u. Winzheimer, Berichte d. Deutsch. pharm. Gesellschaft **12**, 64 [1902].

8) Schmieder, Archiv d. Pharmazie **224**, 641 [1886].

9) Riedel, D. R. P. 134 981 [1901].

10) Riedel, D. R. P. 130 073 [1901].

11) Farner, Archiv d. Pharmazie **237**, 40 [1899].

Beljiabietinsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.
Zusammensetzung: 79,47% C, 9,94% H, 10,59% O.

$C_{20}H_{30}O_2$.

Vorkommen: Im Abies sibirica (russisches weißes Pech)[1]).
Darstellung: Durch vielfaches Ausschütteln des Peches mit Soda.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 153—154°. Blättchen aus Methyläthylalkohol. Die Lösung reagiert sauer und ist optisch inaktiv. Die Säure ist einbasisch und enthält keine Methoxylgruppen. S.-Z. 182. V.-Z. (kalt) 299,6, (heiß) 333,2. J.-Z. 163.
$C_{20}H_{29}KO_2\ 3 \cdot C_{20}H_{30}O_2$. — $C_{20}H_{29}AgO_2$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$.

Beljiabietinolsäure.

Mol.-Gewicht 238,24.
Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.

$C_{16}H_{24}O_2$.

Vorkommen: Im Abies sibirica[1]).
Darstellung: Aus der Lösung der Sodaausschüttlungen des Peches durch Fällen mittels Bleiacetat. Die α-Säure ist fällbar, die β-Säure nicht. α-Säure: Schmelzp. gegen 96°. Einbasisch. — β-Säure: Schmelzp. gegen 96°. Einbasisch. S.-Z. (dir.) 210. V.-Z. (kalt) 232,4, (heiß) 274,4. J.-Z. 65.

Betuloretinsäure.

Mol.-Gewicht $C_{72}H_{66}O_{10} = 1090,66$.
Zusammensetzung: 79,22% C, 6,11% H, 14,67% O.

$C_{72}H_{66}O_{10}$ (oder $C_{36}H_{66}O_5$).

Vorkommen: Im Birkenharz[2]).
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 94°.

Boswellinsäure.

Mol.-Gewicht 500,52.
Zusammensetzung: 76,80% C, 10,40% H, 12,80% O.

$C_{32}H_{52}O_4$.

Vorkommen:[3]) Im Weihrauch (Olibanum) verschiedener Boswelliaarten (33%).
Darstellung: Aus der ätherischen Harzlösung durch Ausschütteln mit Soda oder Alkalien.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Sintert bei 142°. Schmelzp. 150°. Krystallisiert schwer. Löslich in Alkohol. Löst sich in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die ins Blutrote übergeht. Läßt sich nicht acetylieren und benzoylieren. Beständig gegen schmelzendes Alkali.
$C_{32}H_{51}O_4K$. — $C_{32}H_{51}O_4Na$. — $(C_{32}H_{51}O_4)_2 \cdot Ba \cdot 2\,(C_{32}H_{52}O_4)$. Nadeln aus Alkohol. — $(C_{32}H_{51}O_4)_2 \cdot Cu \cdot 2\,(C_{32}H_{52}O_4)$.

Callitrolsäure.

Mol.-Gewicht 952,80.
Zusammensetzung: 78,15% C, 8,40% H, 13,45% O.

$C_{62}H_{80}O_8$.

Vorkommen: Im Sandaracharz von Callitris quadrivalvis[4]).
Darstellung: Durch Behandeln des Reinharzes mit Kalilauge, Fällen der vom Niederschlage (Sandaracolsäure) abgetrennten Lauge mit HCl und mehrmaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit H_2O.

---

1) Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **240**, 584 [1902].
2) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 1061.
3) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 413.
4) Tschirch u. Balzer, Archiv d. Pharmazie **234**, 289 [1896]. — Balzer, Diss. Bern 1896.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle aus Alkohol vom Schmelzpunkt 248°. Löslich in Alkali oder organischen Lösungsmitteln, außer in Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther. Die Säure ist zweibasisch und enthält eine Hydroxylgruppe, die sich durch Erhitzen der Säure im Rohr auf 175° acetylieren läßt. $C_{62}H_{79}O_8 \cdot COCH_3$ löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform; unlöslich in Alkali. — $C_{62}H_{78}CuO_8$.

Callitrolsäure $C_{30}H_{48}O_5$. Findet sich ebenfalls im Sandaracharz[1]). Sie ist amorph, unlöslich in Alkohol oder Äther, löslich in heißem Eisessig. Sie bildet ein Ag-Salz und geht durch konz. Säuren in ein Lacton $C_{30}H_{46}O_4$ über.

Cambogiasäure.

Mol.-Gewicht 982,70.
Zusammensetzung: 71,87% C, 7,06% H, 21,07% O.

$C_{60}H_{70}O_{12}$ [2]).

Mol.-Gewicht 654,46.
Zusammensetzung: 71,70% C, 7,03% H, 21,26% O.

$C_{40}H_{46}O_8$ [3]).

Vorkommen: Im Gummigutt.

Darstellung: Durch Alkoholextraktion des Harzes, Fällen mit Wasser, Lösen in Ammoniak und Fällen durch Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph, gelb. Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und ein weißgelber krystallinischer Körper[4]).

Canadinsäure.

Mol.-Gewicht 310,38.
Zusammensetzung: 77,32% C, 12,37% H, 10,31% O.

$C_{20}H_{38}O_2$.

Vorkommen: In Abies balsamea, kanadische Coniferen (13—14%).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 135—136°. Amorph. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther; unlöslich in Wasser. Reagiert sauer. Optisch inaktiv.

Canadolsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.
Zusammensetzung: 79,47% C, 9,94% H, 10,59% O.

$C_{20}H_{30}O_2$.

Vorkommen: In Abies balsamea, kanadische Coniferen (0,3%).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 143—145°. Krystallinisch. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

α-Canadinolsäure.

Mol.-Gewicht 290,30.
Zusammensetzung: 78,54% C, 10,44% H, 11,02% O.

$C_{19}H_{30}O_2$.

Vorkommen: In Abies balsamea.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 95°. Amorph. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in organischen Lösungsmitteln. Fällbar durch Bleiacetat.

---

[1]) Henry, Journ. Chem. Soc. London **79**, 1158 [1901].
[2]) Büchner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 1 [1843].
[3]) Johnston, Berzelius' Jahresber. **1845**, 501. — Heldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **63**, 51 [1847].
[4]) Liechti, Archiv d. Pharmazie **229**, 426 [1891].

β-Canadinolsäure.

Mol.-Gewicht 290,30.
Zusammensetzung: Wie bei α-Säure.

$$C_{19}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: In Abies balsamea.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 95°. Amorph. Optisch inaktiv. Isomer mit der α-Säure. Mit Bleiacetat nicht fällbar.

α-Cochlosperminsäure.

Mol.-Gewicht 942,54.
Zusammensetzung: 43,29% C, 5,79% H, 50,92% O.

$$C_{34}H_{54}O_{30}.$$

Vorkommen: Im Harze von Cochlospermum Gossypium[1]).

Darstellung: Durch Einwirkung verdünnter NaOH auf das Harz und Dialysieren erhält man eine kolloidale Lösung, die beim Vermischen mit Alkohol und Salzsäure eine weiße, körnige, amorphe Verbindung, α-Cochlosperminsäure, gibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D = +57°$ (berechnet auf die trockne, aschefreie Säure). Gelatiniert mit H_2O, ohne sich zu lösen.

Commiphorsäuren.

Vorkommen: Im Harze von Myrrha electa[2]).

Darstellung: Aus dem in Äther löslichen Anteil des nach Wasserdampfdestillation mit Petroläther extrahierten Myrrhaharzes durch Lösen in 2 proz. Soda, Fällen mit Bariumnitrat und Bleiacetat, Auskochen des Niederschlages mit Alkohol und Zerlegen mit H_2SO_4.

α-Commiphorsäure $C_{14}H_{18}O_4$. Mol.-Gewicht 250,18. Zusammensetzung: 67,15% C, 7,27% H, 25,58% O. Graugelbes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 201—203°. Löslich in Alkohol, Äther; unlöslich in Ligroin, Benzol. Einbasisch. Enthält keine acetylierbaren OH- und keine OCH_3-Gruppen.

β-Commiphorsäure $C_{14}H_{18}O_4$. In Alkohol lösliches, dunkelgelbes Pulver vom Schmelzp. 205° unter Zersetzung. Löslich ferner in $CHCl_3$, schwer in Äther, unlöslich in Benzol oder Ligroin. Verhält sich wie die α-Säure.

γ-Commiphorsäure $C_{17}H_{22}O_5$. Mol.-Gewicht 306,22. Zusammensetzung: 66,62% C, 7,26% H, 26,12% O. Graubraunes Pulver vom Schmelzp. 169—172° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin oder Benzol. Verhält sich wie die α-Säure.

Copaivasäuren.

α-Metacopaivasäure.

Mol.-Gewicht 362,34.
Zusammensetzung: 72,86% C, 9,48% H, 17,66% O.

$$C_{22}H_{34}O_4.$$

Vorkommen: Im Copaivabalsam[3]).

Darstellung: Durch Aussalzen der Natronharzseifen mit Chlorammonium, Fällen der nicht aussalzbaren Seifenlösung mit Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 205—206°.

[1]) Robinson, Proc. Chem. Soc. London **22**, 242 [1906]; Journ. Chem. Soc. London **89**, 1496 [1906].
[2]) v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 427 [1907].
[3]) Strauß, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 148 [1868].

β-Metacopaivasäure.

Mol.-Gewicht 180,16.
Zusammensetzung: 73,33% C, 8,89% H, 17,78% O.

$C_{11}H_{16}O_2$.

Mol.-Gewicht 264,24.
Zusammensetzung: 72,73% C, 9,09% H, 18,18% O.

$C_{16}H_{24}O_3$.

Vorkommen: Im Bodensatz von Maracaibo-Copaivabalsam[1]).

Darstellung: Sodaauszüge des Balsams werden mit Petroläther gefällt. Der Rückstand des Petroläthers, in Alkohol gelöst, fällt allmählich mit Wasser krystallinisch.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 89—90°. Erstarrt beim Erkalten glasig. Bei 100° färbt sie sich gelb.

Paracopaivasäure.

Mol.-Gewicht 320,32.
Zusammensetzung: 75,00% C, 10,00% H, 15,00% O.

$C_{20}H_{32}O_3$.

Vorkommen: Im Para(-Maranham-)copaivabalsam (1½—2%).

Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Balsamlösung mittels Sodalösung[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 145—148°, bei 142° Sinterung. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol; unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung reagiert sauer. Der Geruch der flüchtigen Dämpfe ist säuerlich und stechend. Mit konz. H_2SO_4 orangerot, mit konz. Salpetersäure orange. Liebermannsche Reaktion: orange, nach langem Stehen schmutziggrau.

Homoparacopaivasäure.

Mol.-Gewicht 292,28.
Zusammensetzung: 73,97% C, 9,59% H, 16,44% O.

$C_{18}H_{28}O_3$.

Vorkommen: Im Para(-Maranham-)copaivabalsam.

Darstellung: Durch Ansäuren der Sodaauszüge fällbar[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 111—112°. Krystallinisch. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Eisessig. Die alkoholische Lösung reagiert sauer. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt Geruch nach Weihrauch auf.

Dammarolsäure.

Mol.-Gewicht 880,80.
Zusammensetzung: 76,36% C, 9,09% H, 14,55% O.

$C_{56}H_{80}O_8$.

Vorkommen: Im Harz von Dammara, Dipterocarpeen, Bursaraceen, Guttiferen[3]).

Darstellung: Durch Ausschütteln mit 1‰ Kalilauge aus der ätherischen Lösung des alkohollöslichen Harzanteils.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in Sphäriten. Löslich in Harzlösungsmitteln. Salpetersäure oxydiert zu Pikrinsäure und Oxydammarälsäure.

$C_{56}H_{78}O_8K_2$. — $C_{56}H_{78}O_8Cu$. Acetylderivat $C_{56}H_{79}O_8(CO \cdot CH_3)$. — Benzoylderivat $C_{56}H_{79}O_8(CO \cdot C_6H_5)$.

[1]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 781.
[2]) Tschirch u. Keto, Archiv d. Pharmazie **239**, 555 [1901].
[3]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 486.

Elemisäuren.[1])

α-Manelemisäure.

Mol.-Gewicht 564,56.

Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$$C_{37}H_{56}O_4 = C_{36}H_{54}O(OH)COOH.$$

Vorkommen: Im Manila-Elemi.

Darstellung: Verdünnte Kalilauge nimmt aus einer ätherischen Lösung des Harzes ein Säuregemisch auf, dessen alkoholische Lösung krystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 215°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Aceton und Toluol; schwerer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung reagiert sauer und dreht links. $[\alpha]_D = 14,50°$. Z.-S. (dir.) 102,6, (indir.) 106,4. V.-Z. (kalt) 190,4; (heiß) 204,4. Salpetersäure oxydiert zu einem sehr sauerstoffreichen Körper neben Pikrinsäure.

$C_{37}H_{55}O_4K$. Feine Nadeln. $C_{37}H_{54}O_4K_2$. $C_{37}H_{55}O_4Ag$. Gallertartig. — Acetyl-α-Manelemisäure $C_{37}H_{55}O_4(CO \cdot CH_3)$. Schmelzp. 205°. Farblos.

β-Manelemisäure.

Mol.-Gewicht 672,80.

Zusammensetzung: 78,57% C, 11,90% H, 9,53% O.

$$C_{44}H_{80}O_4.$$

Vorkommen: Im Manila-Elemi (8—10%).

Darstellung: Die alkoholische Lösung des alkalischen Auszuges vom Harz wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 75—76°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform; schwerer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Optisch inaktiv. Einbasisch. S.-Z. (dir.) 89,6, (indir.) 95,2. V.-Z. (kalt) 112, (heiß) 117,6.

$C_{44}H_{79}O_4K$.

Af-Elemisäure.

Mol.-Gewicht 682,90.

Zusammensetzung: 77,42% C, 13,20% H, 9,38% O.

$$C_{44}H_{90}O_4.$$

Vorkommen: Im afrikanischen Elemi (8—10%).

Darstellung: Die ätherische Harzlösung wird mit 1 proz. Kalilauge ausgezogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 97—98°. Amorphes, weißes Pulver. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Aceton, Toluol. Unlöslich in Ammoncarbonat und Soda. S.-Z. (dir.) 81,2, (indir.) 89,6. V.-Z. (kalt) 100,8, (heiß) 103,6. $C_{44}H_{89}O_4K$.

α-Isoelemisäure.

Mol.-Gewicht 564,56.

Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$$C_{37}H_{56}O_4.$$

Vorkommen: Im Harz von Colophonia mauritiana (10%).

Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 120—122°. Amorph. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol. Optisch inaktiv.

Coleleminsäure.

Mol.-Gewicht 588,56.

Zusammensetzung: 79,59% C, 9,52% H, 10,89% O.

$$C_{39}H_{56}O_4.$$

Vorkommen: Im Harz von Colophonia mauritiana (2%).

[1]) A. Tschirch, Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 428.

Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1 proz. Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 215°. Krystallinisch. Löslich in Alkohol. Optisch inaktiv.

β-Isoelemisäure.

Mol.-Gewicht 584,58.

Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$C_{37}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Harz von Colophonia mauritiana (8%).

Darstellung: Aus den Mutterlaugen der Colelemisäure mit salzsäurehaltigem Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 120°. Amorph. Optisch inaktiv.

α-Isotacelemisäure.

Mol.-Gewicht 564,56.

Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$C_{37}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Tacamahak-Philippinenelemi (5%).

Darstellung: Aus Harzlösungen durch Ausschütteln mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 120—121°. Amorph. Optisch inaktiv. S.-Z. (dir.) 101,3, (indir.) 102,1. V.-Z. (kalt) 191,5, (heiß) 201,3.

$C_{37}H_{55}O_4K$. $C_{37}H_{54}O_4K_2$.

β-Isotacelemisäure.

Mol.-Gewicht 564,56.

Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$C_{37}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Tacamahak-Philippinenelemi (3%).

Darstellung: Aus Harzlösungen durch Ausschütteln mit Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 120°. Amorph. Optisch inaktiv. Leicht löslich in allen Harzlösungsmitteln.

$C_{37}H_{55}O_4K$. $C_{37}H_{54}O_4K_2$.

Tacelemisäure.

Mol.-Gewicht 564,56.

Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$C_{37}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Tacamahak-Philippinenelemi (3%).

Darstellung: Aus Harzlösungen durch Ausschütteln mit Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 215°. Prismen aus Gemisch von Methyläthylalkohol. Leicht löslich in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Aceton, Toluol. Optisch inaktiv. S.-Z. (dir.) 95,76, (indir.) 96,88. V.-Z. (kalt) 183,12, (heiß) 193,76.

$C_{37}H_{55}O_4K$. $C_{37}H_{54}O_4K_2$.

Isocarieleminsäure.

Mol.-Gewicht 588,56.

Zusammensetzung: 79,59% C, 9,52% H, 10,89% O.

$C_{39}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Caricari-Elemi (5%), im Carana-Elemi (2%).

Darstellung: Mit Ammoncarbonat aus Harzlösung ausgeschüttelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 75—76°. Leicht löslich in allen Harzlösungsmitteln.

$C_{39}H_{55}O_4K$.

Carieleminsäure.

Mol.-Gewicht 576,56.
Zusammensetzung: 79,17% C, 9,72% H, 11,11% O.

$C_{38}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Caricari-Elemi (12%), im Carana-Elemi (8%).
Darstellung: Aus Harzlösung durch Ausschütteln mit Sodalösung.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 215°. Krystallinisch. Optisch inaktiv. Löslich in Alkohol und Äther.
$C_{38}H_{55}O_4K$.

Carielemisäure.

Mol.-Gewicht 564,56.
Zusammensetzung: 78,72% C, 9,93% H, 11,35% O.

$C_{37}H_{56}O_4$.

Vorkommen: Im Caricari-Elemi (20%), im Carana-Elemi (10%).
Darstellung: Aus Harzlösungen durch Ausschütteln mit Sodalösung.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 120°. Amorph. Optisch inaktiv. Leicht löslich in allen Harzlösungsmitteln.

Protelemisäure.

Vorkommen: Im brasilianischen Protium-Elemi (Almessega-Elemi). Amorph.

Euphorbinsäure.

Mol.-Gewicht 414,3.
Zusammensetzung: 69,52% C, 7,31% H, 23,17% O.

$C_{24}H_{30}O_6$.

Vorkommen: Im Euphorbium[1]).
Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Euphorbiumlösung mittels 1 proz. Ammoniumcarbonatlösung.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver vom Schmelzp. 107—108°. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. S.-Z. (dir.) 126,3—134, (indir.) 135,2. V.-Z. 204,4.
$C_{24}H_{29}KO_6$.

Galbanumsäure.

Mol.-Gewicht $C_{20}H_{30}O_3 = 318,3$.
Zusammensetzung: 75,47% C, 9,43% H, 15,10% O.
Mol.-Gewicht $C_{13}H_{20}O_2 = 208,2$.
Zusammensetzung: 75,00% C, 9,62% H, 15,38% O.

$C_{20}H_{30}O_3$ oder $C_{13}H_{20}O_2$ [2]).

Vorkommen: Im Galbanum (Mutterharz)[3]).
Darstellung: Das Galbanumharz wird mit Chloroform ausgezogen, der Auszug mit Alkali ausgeschüttelt und die wässerige Ausschüttlung mit Salzsäure angesäuert.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbweiße, sublimierbare Nadeln aus verdünntem Alkohol, Prismen aus Eisessig. Schmelzp. 155—156°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, wenig in heißem H_2O. Geschmack- und geruchlos. Gegen Reagentien sehr indifferent. Die Säure enthält keine Ester-, Anhydrid-, Phenolgruppen.
$C_{13}H_{19}AgO_2$. Weißes, amorphes Pulver. — $(C_{13}H_{19}O_2)_2Ba$. Amorph. — Alkali- und Bleisalze bilden weiche Massen.

[1]) Tschirch u. Paul, Archiv d. Pharmazie **243**, 249 [1905].
[2]) Tschirch, Archiv d. Pharmazie **237**, 256 [1899]. — Tschirch u. Küglenstjerna, Archiv d. Pharmazie **242**, 533 [1904].
[3]) Hirschsohn, Chem.-Ztg. **17**, 195 Rep. [1893].

Garcinolsäuren.

α-Garcinolsäure.

Mol.-Gewicht 400,28.
Zusammensetzung: 69,00% C, 7,00% H, 24,00% O.

$$C_{23}H_{28}O_6.$$

Vorkommen: Im Gutti, Gummiharz von Garcinia Morella (Hinterindien)[1]).

Darstellung: Aus der ätherischen Lösung des Harzes durch Ausschütteln mit Soda und Fällen mit Bleiacetat. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zersetzt, die Säure mit H_2O gefällt und über das Kaliumsalz gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 129°. Löslich in organischen Solventien, in HNO_3, H_2SO_4, NH_4OH und Alkali; unlöslich in HCl oder Petroläther. Die Säure ist einbasisch.

$(C_{23}H_{27}O_6)_2Pb$.

β-Garcinolsäure.

Mol.-Gewicht 428,32.
Zusammensetzung: 70,09% C, 7,48% H, 22,43% O.

$$C_{25}H_{32}O_6.$$

Darstellung: Durch weiteres Einleiten von H_2S in das Filtrat der Bleisalzfällung der α-Säure und Fällen des Filtrates mit angesäuertem H_2O [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes, geschmackloses Pulver vom Schmelzp. 129—132° Löslich wie die α-Säure. Sie ist einbasisch.

$(C_{25}H_{31}O_6)_2Ba$. — $(C_{25}H_{31}O_6)_2Ca$.

γ-Garcinolsäure.

Mol.-Gewicht 384,28.
Zusammensetzung: 71,88% C, 7,29% H, 20,83% O.

$$C_{23}H_{28}O_5.$$

Darstellung: Aus dem H_2S-Niederschlag der α-Säure durch Auskochen mit Alkohol und Fällen der roten Lösung mit H_2O und Salzsäure[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 103—104°. Verhalten gegen Solventien wie α- und β-Säure. Mit Alkali gibt die Säure schon in sehr verdünnter Lösung Rotfärbung.

Gondinsäure.

Mol.-Gewicht 638,26.
Zusammensetzung: 43,24% C, 4,12% H, 52,64% O.

$$C_{23}H_{26}O_{21}.$$

Vorkommen: Im Harze von Cochlospermum Gossypium[2]).

Darstellung: Aus dem Harze durch Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: $[\alpha]_D = +97,7°$. Löslich in H_2O; fällbar durch Alkohol.

$C_{23}H_{26}O_{21}BaO$.

Guajac-Harzsäuren.

Guajac-Harzsäure.

Mol.-Gewicht 330,26.
Zusammensetzung: 72,72% C, 7,87% H, 19,41% O.

$$C_{20}H_{26}O_4$$ [3]).

Mol.-Gewicht 328,24.
Zusammensetzung: 73,17% C, 7,31% H, 19,52% O.

$$C_{20}H_{24}O_4$$ [4]).

Vorkommen: Im Guajac-Harz.

---

[1]) Tschirch u. Lewinthal, Diss. Bern 1900.

[2]) Robinson, Proc. Chem. Soc. London **22**, 242 [1906]; Journ. Chem. Soc. London **89**, 1496 [1906].

[3]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 183 [1859]; **119**, 267 [1861].

[4]) Döbner u. Lücker, Archiv d. Pharmazie **234**, 590 [1896]. — Döbner u. Sauer, Archiv d. Pharmazie **234**, 610 [1896]. — Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2023 [1894].

Darstellung: Das Harz wird in Lösung von Soda erhitzt, der Rückstand getrocknet und mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Petroläther gefällt. Nach erneuter Filtration wird der Rückstand der eingedunsteten Lösung mit Alkohol aufgenommen, aus dem sich mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz abscheidet. Die freie Säure wird aus konz. Essigsäure umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 86°. Schmelzp. 83—85°[1]). Löslich in Alkohol, Äther und verdünnter Kalilauge; unlöslich in Ammoniak und Soda. Die alkoholische Lösung dreht rechts, gibt mit $FeCl_3$ grasgrüne Färbung. Enthält zwei Methoxylgruppen. Salzsäure führt in Norguajac-Harzsäure über[1]). Durch trockne Destillation entstehen Guajacol und Pyroguajacin, beim Schmelzen mit Ätzalkali Protocatechusäure.

Derivate: $C_{20}H_{24}O_4 \cdot Na_2 + 2\,H_2O$. Löslich in kochendem wässerigen Alkohol, aus dem krystallisiert $C_{20}H_{25}O_4 \cdot Na + H_2O$. $C_{20}H_{24}O_4 \cdot K_2 + 2\,H_2O$. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol entsteht $C_{20}H_{25}O_4 \cdot K + H_2O$. $C_{20}H_{24}O_4 \cdot Ba$. Amorph.

Diäthylguajac-Harzsäure $C_{24}H_{34}O_4 = C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(O \cdot C_2H_5)_2$. Schmelzp. 100—102°. Im Vakuum unzersetzt flüchtig[2]).

Diacetylguajac-Harzsäure $C_{24}H_{30}O_6 = C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(O \cdot COCH_3)_2$. Durch Acetylieren von Guajac-Harzsäure[3]). Schmelzp. 108—110°.

Guajaconsäure.

Mol.-Gewicht 518,20.

Zusammensetzung: 69,51% C, 6,09% H, 24,40% O.

$C_{19}H_{20}O_5$ (Hadelich) $C_{20}H_{24}O_5$ (Döbner).

Vorkommen: Im Guajac-Harz[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 74—76°. Leicht löslich in Äther, weiß, amorph; löslich in Ätzalkalien, unlöslich in Soda. Gibt eine Dibenzoyl- und eine Diacetylverbindung. Durch trockne Destillation entstehen Guajacol, Tiglinaldehyd und Pyroguajacin. Kalischmelze gibt Protocatechusäure, flüchtige Fettsäuren und Phenole.

Guajacinsäure.

Mol.-Gewicht 396,22.

Zusammensetzung: 65,28% C, 5,70% H, 29,02% O.

$C_{21}H_{22}O_7$.

Vorkommen: Im Guajac-Harz[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt gegen 200° hellbraun, amorph; löslich in Ätzalkalien, unlöslich in Äther und Soda. Gibt eine Tribenzoylverbindung. Durch trockne Destillation entstehen Tiglinaldehyd, Kreosol und höher siedende Öle.

Gurjoresinolsäure.

Mol.-Gewicht 282,26.

Zusammensetzung: 68,09% C, 9,22% H, 22,69% O.

$C_{16}H_{26}O_4$.

Vorkommen: Im Gurjunbalsam[5]).

Darstellung: Aus Gurjunbalsam durch Extraktion mit heißem H_2O, Lösen des im Filtrate durch verdünnten HCl gefällten Niederschlages in Äther und Ausschüteln mit 1 proz. Natronhydratlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, drusenartig vereinigte Blättchen vom Schmelzp. 254—255° (aus Äther-Alkohol). Optisch inaktiv. Enthält keine Methoxylgruppen.

$C_{16}H_{25}NaO_4 \cdot C_{16}H_{26}O_4$.

---

[1]) Herzig u. Schiff, Monatshefte f. Chemie **18**, 714 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 379 [1897].

[2]) Herzig u. Schiff, Monatshefte f. Chemie **19**, 104 [1898].

[3]) Herzig u. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 379 [1897]; Monatshefte f. Chemie **18**, 716 [1897].

[4]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 808.

[5]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 508.

Halepopininsäure.

Mol.-Gewicht $C_{14}H_{22}O_2$ = 222,22.
Zusammensetzung: 75,68% C, 9,91% H, 14,41% O.
Mol.-Gewicht $C_{21}H_{32}O_3$ = 332,32.
Zusammensetzung: 75,90% C, 9,64% H, 14,46% O.

$C_{14}H_{22}O_2$ oder $C_{21}H_{32}O_3$.

Vorkommen: Im Harz von Pinus halepensis (Aleppische Kiefer)[1]).

Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 70—72°. Durch Bleiacetat nicht fällbar. S.-Z. (dir.) 171,25, (indir.) 178,91; V.-Z. (kalt) 203, (heiß) 216,72. Die Säure ist einbasisch. — $C_{21}H_{31}KO_3$.

Halepopinitolsäure.

Mol.-Gewicht $C_{15}H_{24}O_2$ = 236,24.
Zusammensetzung: 76,27% C, 10,17% H, 13,56% O.
Mol.-Gewicht $C_{16}H_{26}O_2$ = 240,26.
Zusammensetzung: 76,80% C, 10,40% H, 12,80% O.

$C_{15}H_{24}O_2$ oder $C_{16}H_{26}O_2$.

Vorkommen: Im Harz von Pinus halepensis[1]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Harzes mit Sodalösung. Die Rohsäure läßt sich durch Bleiacetat in 2 Säuren trennen (Halepopinitolsäure und Halepopinolsäure). Der nicht fällbare Anteil ist die Halepopinitolsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 78—80°. Amorph. Löslich, außer in Petroläther. — $C_{16}H_{25}KO_2$.

Halepopinolsäure.

Mol.-Gewicht $C_{16}H_{24}O_2$ = 248,24.
Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.
Mol.-Gewicht $C_{17}H_{26}O_2$ = 262,26.
Zusammensetzung: 77,86% C, 9,92% H, 12,22% O.

$C_{16}H_{24}O_2$ oder $C_{17}H_{26}O_2$.

Vorkommen: Im Harze von Pinus halepensis[1]).

Darstellung: Der durch Bleiacetat fällbare Anteil der Sodaausschüttlung des Harzes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen vom Schmelzp. 148°. Löslich, in Petroläther wenig. Einbasisch. — $C_{17}H_{25}KO_2$. — $C_{17}H_{25}AgO_2$.

Heerabo-Myrrhololsäuren.

Vorkommen: Im Harze von Myrrha electa[2]).

Darstellung: Aus den in Äther unlöslichen Harzteilen von Myrrha electa durch Lösen in Soda; Trennung der α- von der β-Säure erfolgt durch alkoholisches Bleiacetat. Das Salz der α-Säure ist in Alkohol unlöslich.

α-Säure.

Mol.-Gewicht 314,22.
Zusammensetzung: 57,29% C, 7,07% H, 35,64% O.

$C_{15}H_{22}O_7$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbbraunes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 220—225°. Löslich in Alkohol, Essigester; unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Einbasisch; enthält keine acetylierbaren Hydroxylgruppen.
$C_{15}H_{21}O_7Ag$. — $C_{15}H_{21}O_7Pb$.

[1]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 587/88.
[2]) v. Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 427 [1907].

β-Säure.

Mol.-Gewicht 428,32.
Zusammensetzung: 70,09% C, 7,48% H, 22,43% O.

$C_{25}H_{32}O_6$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbbraunes, amorphes Pulver vom Schmelzp. 187—190°. Löslich wie die α-Säure. Einbasisch.

$C_{25}H_{31}O_6Ag$. — Das Bleisalz ist in Alkohol löslich.

Illurinsäure.

Mol.-Gewicht 316,28.
Zusammensetzung: 75,95% C, 8,86% H, 15,19% O.

$C_{20}H_{28}O_3$ [1]).

Vorkommen: Im Moracaibo-Copaivabalsam (1—1,5%), im afrikanischen Copaivabalsam (Illorinbalsam) (2—3%).

Darstellung: Ausschütteln des Harzes mit Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 128—129°. Hexagonale Tafeln [2]). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkalische Lösung reagiert schwach sauer. $[\alpha]_D = -54,89°$. Spez. Gew. 0,8199 bei 18°. Die Säure läßt sich nicht verestern, acetylieren, benzoylieren, reagiert nicht mit Phosphorpentachlorid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Es gelingt nicht, Methoxylgruppen nachzuweisen oder das Amid darzustellen. Durch konz. Säuren werden krystallinische Oxydationsprodukte erhalten. Brom wird addiert. Jodzahl 159,6 und 161,4 gefunden, 160,8 berechnet. Die Säure scheint zwei Äthylenbindungen zu enthalten. Resistent gegen Alkali und Reduktionsmittel. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zersetzt in Oxalsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

$Na \cdot C_{20}H_{27}O_3$. Krystallinisch, schwer löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol. — $Ba(C_{20}H_{27}O_3)_2$, weiße Nadeln. — $Pb(C_{20}H_{27}O_3)_2$, Nadeln.

Isosylvinsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.
Zusammensetzung: 79,47% C, 9,93% H, 10,60% O.

$C_{20}H_{30}O_2$.

Vorkommen: Im Kolophonium [3]).

Darstellung: Durch Destillation des Kolophoniums im Vakuum. Als Hauptdestillationsprodukt entsteht Isosylvinsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Isosylvinsäure ist ein farbloses Produkt. Das Anhydrid $C_{40}H_{58}O_3$ ein farbloses Öl vom Siedep. 248—250° bei 30 mm. $[\alpha]_D = +63°$ in alkoholischer Lösung. Löslich in KOH; aus der Lösung wird durch Ausziehen mit Äther und Fällen mit Essigsäure die Sylvinsäure erhalten.

Jalapinolsäure.

Mol.-Gewicht 272,32.
Zusammensetzung: 70,50% C, 11,87% H, 17,63% O.

$$C_{16}H_{32}O_3 = (CH_3) \cdot (C_2H_5)CH \cdot CH(OH)C_{10}H_{20}COOH .$$

Darstellung: Durch Hydrolyse des „falschen Jalapenharzes" [4]). Aus dem Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ durch Kalischmelze [5]) entsteht eine Säure $C_{16}H_{30}O_3$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 67—68°. Schmelzp. 64—64,5° für die Säure $C_{16}H_{30}O_3$ aus dem Jalapin. Optisch inaktiv. Wird bei längerer Einwirkung

[1]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 788.
[2]) Hugi, Archiv d. Pharmazie **239**, 565 [1901].
[3]) Bischoff u. Nastvogel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1919 [1890].
[4]) Kromer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 448—466 [1898].
[5]) Mayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 129 [1855]. — Spirgatis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 306 [1860]. — Poleck u. Samelson, Jahresber. d. Chemie **1884**, 1447.

von Brom in Eisessig oder Chloroform substituiert. HJ reduziert zu einer Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$. $KMnO_4$ oxydiert in alkalischer Lösung zu Methyläthylessigsäure und Sebacinsäure $C_{16}H_{31}O_3Ag$.

Derivate: **Methylester** $C_{16}H_{31}O_3CH_3$. Aus der Säure in Alkohol durch trocknes HCl-Gas bei 0°[1]). Blättchen. Schmelzp. 50—51°. Erstarrungsp. 43—42°.

Äthylester $C_{16}H_{31}O_3C_2H_5$. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 47—48°. Erstarrungsp. 41—40°[2]). Acetylderivat: $C_{15}H_{30}(OCH_3CO)CO_2C_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Äthylesters mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180°. Siedep. 224—225° bei 50 mm Druck. Unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol.

Jalapinsäure.

Mol.-Gewicht 506,66.

Zusammensetzung: 80,53% C, 13,16% H, 6,31% O.

$C_{34}H_{66}O_2$ [2]).

Darstellung: Aus Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ (in der Jalape; im Scammoniumharz) durch Erwärmen mit Barytwasser[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 208°; sintert bereits bei 155 bis 165°. Löslich in heißem, abs. Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D = -28,95°$ bis 29,6°[4]). Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ entstehen Buttersäure und Oxalsäure[5]).

Japopininsäure.

Mol.-Gewicht 222,22.

Zusammensetzung: 75,68% C, 9,91% H, 14,41% O.

$C_{14}H_{22}O_2$.

Vorkommen: Im japanischen Terpentin[6]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Terpentins mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 155°. Löslich in den gewöhnlichen Solventien, in Petroläther wenig. Sie bildet kein fällbares Pb-Salz. S.-Z. (dir.) 210, (indir.) 224. V.-Z. (kalt nach 6 Stunden) 252, (kalt nach 24 Stunden) 275, (heiß) 275.

$C_{14}H_{21}KO_2$.

Japopinolsäure.

Mol.-Gewicht 262,26.

Zusammensetzung: 77,86% C, 9,92% H, 12,22% O.

$C_{17}H_{26}O_2$.

Vorkommen: Im japanischen Terpentin[6]).

Darstellung: Durch Ausschütteln mit Sodalösung und Fällen mit Bleiacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle vom Schmelzp. 153°. Löslich, in Petroläther wenig. S.-Z. (dir.) 168, (indir.) 168. V.-Z. (kalt nach 24 Stunden) 210,0, (heiß nach 2 Stunden) 190,4.

$C_{17}H_{25}KO_2$.

Japopinitolsäure.

Mol.-Gewicht 220,20.

Zusammensetzung: 76,36% C, 9,09% H, 14,55% O.

$C_{14}H_{20}O_2$.

Vorkommen: Im japanischen Terpentin[6]).

[1]) Kromer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 448—466 [1898].

[2]) Kromer, Archiv d. Pharmazie **239**, 384 [1901].

[3]) Mayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 129 [1855]. — Spirgatis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 306 [1860].

[4]) Kromer, Chem. Centralbl. **1895**, II, 449.

[5]) Poleck u. Samelson, Jahresber. d. Chemie **1884**, 1447.

[6]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 596.

Darstellung: Nach Ausschütteln mit Sodalösung wird sie nach Entfernung der Japopinolsäure mittels Bleiacetats aus dem Filtrat gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 75—80°. Unlöslich in Petroläther. S.-Z. (dir.) 224, (indir.) 280. V.-Z. (kalt nach 24 Stunden) 296,8, (heiß nach 2 Stunden) 291,2.

$C_{14}H_{19}KO_2$.

Kolophonsäuren.

(Vgl. Abietinsäure, Sapinsäure, Sylvinsäure.)

Mol.-Gewicht 302,30.
Zusammensetzung: 79,39% C, 10,02% H, 10,59% O.

$$C_{20}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: Im Harz von Pinus abies L. (Fichtenharz)[1]).

Darstellung: Aus dem Sommerharz durch Vakuumdestillation des in Petroläther löslichen Anteiles. Darstellung der α-Säure durch Destillation der Sapinsäure oder l-Sylvinsäure und Behandeln des Destillats mit Eisessig[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: α-Säure: Schmelzp. 198—199°. $[\alpha]_D = -59,41°$ (c = 0,951 für Alkohol). Schmelzp. 191—192° $[\alpha]_D^{15} = -56,13$ (c = 5,0096 in Alkohol). β-Säure: Prismen vom Schmelzp. 168—173°. $[\alpha]_D = +52,2°$ (c = 0,421 für Alkohol). Die Säuren sind isomorph; sie werden durch ihre verschiedene Löslichkeit voneinander getrennt. Die α-Säure ist schwerer löslich in Petroläther, Alkohol und Äther. — $C_{20}H_{29}O_2Na$; $C_{20}H_{29}O_2K$; $C_{20}H_{29}O_2NH_4$; $C_{20}H_{29}O_2Ag$.

Säure $C_{20}H_{30}O_2$.

Vorkommen: Im weißen Winterharz von Pinus abies L.[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säure vom Schmelzp. 140° $[\alpha]_D = -150,46°$ geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in eine Säure vom Schmelzp. 144—148°, $[\alpha]_D = -165,8°$, über. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° sinkt $[\alpha]_D = -47,8°$.

Kopalsäuren.

Bengukopalsäure und Bengukopalolsäure.

Mol.-Gewicht $C_{19}H_{30}O_2$ = 290,30.
Zusammensetzung: 78,54% C, 10,44% H, 11,02% O.
Mol.-Gewicht $C_{21}H_{32}O_3$ = 332,32.
Zusammensetzung: 75,83% C, 9,73% H, 14,44% O.

$$C_{18}H_{29}COOH \quad \text{und} \quad C_{20}H_{31}OCOOH.$$

Vorkommen: Im Benguelakopal[3]).

1. Bengukopalsäure.

Darstellung: Aus dem in Äther löslichen Anteil des Bengukopals.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver vom Schmelzp. 134—136°. Liefert ein in Äther unlösliches Bleisalz. S.-Z. (dir.) 189—190,4, (indir.) 190,4—191,8.

2. Bengukopalolsäure.

Darstellung: Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung des in Äther unlöslichen Anteils.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver vom Schmelzp. 114—116°. Löslich in Alkohol und Äther. Liefert ein in Alkohol lösliches Bleisalz. S.-Z. (dir.) 172,2—173,6, (indir.) 173,6—175.

---

[1]) Klason u. Köhler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **73**, 337 [1906]; Schwed. Teknisk Tidsskrift **33**, 61 [1905]; Chem.-Ztg. **1905**, Rep. Nr. 12. — Tschirch u. Hohenadel, Archiv d. Pharmazie **233**, 259 [1895]. — Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 597/98.
[2]) Leskiewicz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **81**, 403 [1910].
[3]) Engel, Archiv d. Pharmazie **246**, 293 [1908].

Kaurinolsäure (Courinolsäure).

Mol.-Gewicht 270,34.
Zusammensetzung: 75,46% C, 12,70% H, 11,84% O.

$$C_{17}H_{34}O_2.$$

Vorkommen: Im Kauriekopal[1]).

Darstellung: Aus dem Harz durch Ausschütteln mit 1 proz. KOH und Fällen mit Bleiacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 128—130°; sintert bei 125°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Bildet ein Monokaliumsalz.

Kaurinsäure (Courinsäure).

Mol.-Gewicht 168,16.
Zusammensetzung: 71,36% C, 9,61% H, 19,03% O.

$$C_{10}H_{16}O_2.$$

Vorkommen: Im Kauriekopal[1]).

Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Harzes mit 1 proz. Ammoncarbonat, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Äthyl-Methylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 192°. Löslich, in Petroläther schwer. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer und zeigt ein spez. Drehungsvermögen +51,66°. Die Säure ist einbasisch und addiert 1 Atom Jod. S.-Z. (dir.) 330,4, (indir.) 333,2. V.-Z. (kalt) 331,8, (heiß) 334,6. Jodzahl 75,76.

$C_{10}H_{15}KO_2$. — $(C_{10}H_{15}O_2)_2Pb$.

Kaurolsäuren (Courolsäuren).

Mol.-Gewicht 196,20.
Zusammensetzung: 73,39% C, 10,30% H, 16,31% O.

$$C_{12}H_{20}O_2.$$

Vorkommen: Im Kauriekopal (Couriekopal)[1]).

1. α-Kaurolsäure.

Darstellung: Aus dem Harz durch vielfaches Ausschütteln mit Soda. Bleiacetat fällt das Bleisalz der α-Säure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 81—83°; sintert bereits bei 75°. S.-Z. (dir.) 278,6—280, (indir.) 277,2—282,8. V.-Z. (kalt) 278,6—280, (heiß) 280—282,8.

2. β-Kaurolsäure.

Darstellung: Aus dem Harz durch Ausschütteln mit Soda; durch Bleiacetat nicht fällbar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 85—87°; sintert bei 78°. S.-Z. (dir.) 277,2—280, (indir.) 277,2—282,8. V.-Z. (kalt) 280—285,6, (heiß) 280—285,6.

Die Lösungen beider Säuren sind optisch inaktiv und reagieren sauer. Die Säuren sind einbasisch und addieren 1 Atom Jod.

Kouronolsäure.

Der durch Bleiacetat nicht fällbare Anteil des Auszuges mit KOH, sintert bei 80° und schmilzt bei 86—90°.

Kongokopalsäure und Kongokopalolsäure.

Mol.-Gewicht $C_{19}H_{30}O_2$ = 290,30.
Zusammensetzung: 78,54% C, 10,44% H, 11,02% O.
Mol.-Gewicht $C_{22}H_{34}O_3$ = 346,34.
Zusammensetzung: 76,23% C, 9,91% H, 13,46% O.

$$C_{19}H_{30}O_2 \quad \text{und} \quad C_{21}H_{33}OCOOH.$$

Vorkommen: Im Kongokopal[2]).

---

[1]) Tschirch u. Niederstadt, Archiv d. Pharmazie **239**, 145 [1902].
[2]) Engel, Archiv d. Pharmazie **246**, 293 [1908].

1. Kongokopalsäure.

Darstellung: Aus der ätherischen Lösung des Kopals durch Behandeln mit 1 proz. Sodalösung. Durch alkoholisches Bleiacetat wird die Rohsäure in einen löslichen und unlöslichen Anteil getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver vom Schmelzp. 115—118°. Löslich in Alkohol und Äther. Liefert ein in Äther unlösliches Bleisalz. S.-Z. (dir.) 179,2—182, (indir.) 180,6—182. V.-Z. (kalt) 187,6—190,4, (heiß) 191,8—196.

2. Kongokopalolsäure.

Darstellung: Aus dem in Äther unlöslichen Anteil des Kongokopals durch Ausschütteln der äther-alkoholischen Lösung mit 1 proz. KOH. Die Rohsäure wird über das Bleisalz gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver vom Schmelzp. 108—110°. Löslich in Alkohol und Äther. S.-Z. (dir.) 165,2—168, (indir.) 168—170,8.

Mankopalensäure.

Mol.-Gewicht 142,14.

Zusammensetzung: 67,61% C, 9,86% H, 22,53% O.

$$C_8H_{14}O_2.$$

Vorkommen: Im Harze von Dammara orientalis (Manilakopal)[1]).

Darstellung: Aus dem Harz durch Ausschütteln mit Ammoncarbonat als amorpher Teil. Fällung durch Bleiacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lösliches, weißes Pulver vom Schmelzp. 100—105. Einbasische Säure. S.-Z. (direkt) 394,8—397,6. V.-Z. (kalt und heiß) 392—394,8. J.-Z. 90,93.

$C_8H_{13}KO_2$.

Mankopalinsäure.

Mol.-Gewicht 140,12.

Zusammensetzung: 68,57% C, 8,57% H, 22,96% O.

$$C_8H_{12}O_2.$$

Vorkommen: Im Manilakopal (4%)[1]).

Darstellung: Durch Ausschütteln mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 175°. $[\alpha]_D = +56°$. Auch in Petroläther löslich. Einbasische Säure; enthält keine Methoxyl-, Aldehyd-, Ketongruppen. S.-Z. 397,6. V.-Z. (kalt) 394,8; (heiß) 397,6. J.-Z. 90,48.

$C_8H_{11}KO_2$. — $C_8H_{11}AgO_2$.

Mankopalolsäuren.

Mol.-Gewicht 170,18.

Zusammensetzung: 70,59% C, 10,59% H, 18,82% O.

$$C_{10}H_{18}O_2.$$

Vorkommen: Im Manilakopal (75%)[1]).

Darstellung: Durch Ausschütteln mit Sodalösung; die α-Säure wird durch alkoholisches Bleiacetat gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: **α-Säure.** Amorph. Schmelzp. 85—90°; in Petroläther schwer löslich. Optisch inaktiv. Einbasische Säure. S.-Z. (direkt und indirekt) 324,8—327,6. V.-Z. (kalt) 324,8—327,6; (heiß) 327,6—330,4. J.-Z. 74,54. $C_{10}H_{17}KO_2$.

β-Säure. Amorph. Schmelzp. 85—88°. Der α-Säure isomere, einbasische Säure. S.-Z. (direkt) 322,0—323,4. V.-Z. (kalt) 327,6—330,4; (heiß) 330,4. J.-Z. 74,54. $C_{10}H_{17}KO_2$.

Laricinolsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.

Zusammensetzung: 79,47% C, 9,94% H, 10,59% O.

$$C_{20}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: Im Lärchenterpentin[2]).

---

[1]) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 202 [1902].

[2]) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 399 [1900].

Darstellung: Durch Extraktion des Harzes mit 1 proz. Sodalösung. Die durch HCl gefällte Säure wird mit Methyl-Äthylalkohol behandelt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen vom Schmelzp. 148°; sintern bereits bei 135—136°. Löslich in Lösungsmitteln, auch in Petroläther. Optisch inaktiv. Reagiert sauer. S.-Z. 190,4. V.-Z. (kalt) 252,0, (heiß) 324,8. Einbasisch. Liefert die bekannten Cholesterinreaktionen.

$C_{20}H_{29}O_3K \cdot 3\, C_{20}H_{30}O_2$. — $C_{20}H_{29}KO_2$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$.

Larinolsäuren.

Mol.-Gewicht 274,26.

Zusammensetzung: 78,83% C, 9,49% H, 11,68% O.

$$C_{18}H_{26}O_2.$$

Vorkommen: Im Lärchenterpentin[1]).

Darstellung: Der größere Anteil der an Soda gebundenen Säuren des Terpentins ist amorph; er läßt sich durch Bleiacetat in 2 Säuren zerlegen, die α-Säure fällt aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: α-Säure. Schmelzp. 80—82°. Optisch inaktiv. S.-Z. (dir.) 198,8. V.-Z. (kalt) 238, (heiß) 316,4. β-Säure. Schmelzp. 85—86°. Optisch inaktiv. S.-Z. (dir.) 196,0. V.-Z. (kalt) 240,8, (heiß) 302,4. Beide Säuren geben die Cholesterinreaktionen.

$C_{18}H_{25}KO_2$.

Laricopininsäure.

Mol.-Gewicht 330,30.

Zusammensetzung: 76,36% C, 9,09% H, 14,55% O.

$$C_{21}H_{30}O_3.$$

Vorkommen: Im österreichischen Terpentin[2]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Harzes mit Ammoncarbonat; die Säure wird als Kalisalz abgeschieden und durch Petroläther gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 80°. Löslich in Lösungsmitteln. Optisch inaktiv. Enthält keine Methoxylgruppe. S.-Z. (dir.) 176,9, (indir.) 178,2. V.-Z. (kalt) 222,2, (heiß) 242,9.

Laricopinonsäure.

Mol.-Gewicht 332,28.

Zusammensetzung: 72,29% C, 8,43% H, 19,28% O.

$$C_{20}H_{28}O_4.$$

Vorkommen: Im österreichischen Terpentin[2]).

Darstellung: Aus dem Harz durch Ausschütteln der Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 97° (aus Methyl-Äthylalkohol). Optisch inaktiv. Sie enthält kein Methoxyl und läßt sich nicht acetylieren. S.-Z. (dir.) 179,9 bis 182,8, (indir.) 183,6—186,4. V.-Z. (kalt) 210,0, (heiß) 257,2.

$C_{20}H_{27}KO_4$. — $C_{20}H_{27}AgO_4$. — $(C_{20}H_{27}O_4)_2 \cdot Pb$. — $(C_{20}H_{27}O_4)_2Ba$.

Lokaonsäure.

$$C_{42}H_{48}O_{27}.$$

Vorkommen: Im Lo-Kao-Lack, dem Chinesichgrün aus Rhamnus utilis und Rhamnus chlorophorus.

Darstellung: Der Lack wird mit Ammoncarbonat behandelt, die Lösung mit Alkohol gefällt und das entstandene Ammonsalz durch Oxalsäure freigemacht[3]).

[1]) Tschirch u. Weigel, Archiv d. Pharmazie **238**, 405 [1900].
[2]) Tschirch u. Schmidt, Archiv d. Pharmazie **241**, 570 [1903].
[3]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3419 [1885].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tiefblauer, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen blauschwarz ist. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Alkali färbt blau. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lokansäure und Lokaose. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff blutrot.

$NH_4 \cdot C_{42}H_{47}O_{27}$. Tiefblau, getrocknet blauschwarz bis bronzeglänzend. — $(NH_4)_2 \cdot C_{42}H_{46}O_{27}$. — $K_2 \cdot C_{42}H_{46}O_{27}$. — $Ba \cdot C_{42}H_{46}O_{27}$. Dunkelblau, unlöslich in Wasser. — $Pb \cdot C_{42}H_{46}O_{27}$. Tiefblau.

Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$. Aus lokaonsaurem Ammoniak durch Erhitzen im Kohlensäurestrom. Violettschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser. Zerfällt durch konz. Kalilauge in Phloroglucin und Delokansäure. Mit Salpetersäure entsteht Nitrophloroglucin.

Delokansäure $C_{15}H_9O_6$ (?). Beim Erhitzen von 1 T. Lokansäure mit 5 T. 50proz. Kalilauge. Braunes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Alkalien lösen mit kirschroter Farbe.

Mastixsäuren.

α-Masticinsäure.

Mol.-Gewicht 376,36.

Zusammensetzung: 73,40% C, 9,57% H, 17,03% O.

$$C_{23}H_{36}O_4.$$

Vorkommen: Im Mastix der Pistacia lentiscus[1]), Chios-Mastix.

Darstellung: Ammoncarbonatauszüge des Mastix werden mit Salzsäure gefällt, die alkoholische Lösung der abgeschiedenen Säure mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleisalz wird die Säure freigemacht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 90—91°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Optisch inaktiv. S.-Z. (dir.) 141,07, (indir.) 140,39.

$K \cdot C_{23}H_{35}O_4$.

β-Masticinsäure.

Mol.-Gewicht 376,36.

Zusammensetzung: 73,40% C, 9,57% H, 17,04% O.

$$C_{32}H_{36}O_4.$$

Vorkommen: Im Mastix von Pistacia lentiscus[1]), Chios-Mastix.

Darstellung: Das Filtrat des Bleiacetatniederschlages wird in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser gegossen. Der Niederschlag ist krystallinisch. Schmelzp. 89,5—90,5°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Isomer mit α-Masticinsäure.

$K \cdot C_{23}H_{35}O_4$.

Masticolsäure.

Mol.-Gewicht 376,36.

Zusammensetzung: 73,40% C, 9,57% H, 17,03% O.

$$C_{23}H_{36}O_4.$$

Vorkommen: Im Mastix von Pistacia lentiscus[2]), Chios-Mastix.

Darstellung: Sodaauszüge des Mastix werden mit heißer alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt und das Bleisalz in mit H_2SO_4 angesäuerten Alkohol eingetragen. Das Filtrat vom Bleisulfat wird in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingetragen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 201°. Farblose, lange Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Isomer mit α- und β-Masticinsäure. S.-Z. (dir.) 132,5, (indir.) 131,7.

$K \cdot C_{23}H_{35}O_4Ag \cdot C_{23}H_{35}O_4$.

---

[1]) Tschirch u. Reutter, Archiv d. Pharmazie **242**, 104 [1904].

[2]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 470—473. — Tschirch u. Reutter, Archiv d. Pharmazie **242**, 104 [1904].

α-Masticonsäure.

Mol.-Gewicht 496,48.
Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.

$C_{32}H_{48}O_4$.

Vorkommen: Im Chios-Mastix[1]).
Darstellung: Die alkoholische Mutterlauge der Masticolsäure wird mit Salzsäure ausgefällt.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 96—96,5°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln. S.-Z. (dir.) 107,55, (indir.) 106,05.
K · $C_{32}H_{47}O_4$.

β-Masticonsäure.

Mol.-Gewicht 496,48.
Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.

$C_{32}H_{48}O_4$.

Vorkommen: Im Chios-Mastix[1]).
Darstellung: Das Filtrat vom Bleiacetatniederschlag der Masticolsäure wird in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser gegossen und die ausgefallene Säure getrocknet.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 91—92°. Optisch inaktiv. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln. S.-Z. (dir.) 103,2, (indir.) 103,1.
K · $C_{32}H_{47}O_4$.

Palabietinsäure.

Mol.-Gewicht $C_{20}H_{30}O_2$ = 302,30.
Zusammensetzung: 79,47% C, 9,93% H, 10,60% O;
Mol.-Gewicht $C_{19}H_{28}O_2$ = 288,28.
Zusammensetzung: 79,16% C, 9,72% H, 11,12% O.

$C_{20}H_{30}O_2$ oder $C_{19}H_{28}O_2$.

Vorkommen: Im nordamerikanischen Terpentin (Pinus australis)[2]).
Darstellung: Durch Ausschütteln des Harzes mit Sodalösung und Behandeln der Rohsäure mit Methyl-Äthylalkohol.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 105—112°; sintert bereits bei 100°. Optisch inaktiv. Löslich in organischen Lösungsmitteln. S.-Z. 182,0. V.-Z. (kalt nach 24 Stunden) 295,28, (heiß nach 1 Stunde) 320,88. J.-Z. 164,8.
$C_{20}H_{29}KO_2$. — $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$. — $C_{20}H_{29}AgO_2$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$.

Palabietinolsäure.

Mol.-Gewicht 248,24.
Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.

$C_{16}H_{24}O_2$ [2]).

Darstellung: In den Mutterlaugen der Palabietinsäure finden sich 2 amorphe Säuren (α- und β-Palabietinolsäure); die α-Säure ist durch alkoholisches Bleiacetat fällbar.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Beide Säuren sind weiße, geruch- und geschmacklose Pulver. Sie zeigen die gleichen Lösungsverhältnisse wie die Palabietinsäure. Schmelzp. gegen 95°; sintern gegen 90°. Einbasisch. α-Säure: S.-Z. 193,76. V.-Z. (kalt) 246,40, (heiß) 311,92. — β-Säure: S.-Z. 190,40. V.-Z. (kalt) 235,20, (heiß) 299,04.
$C_{16}H_{23}KO_2$.

Picea-Pimarinsäure.

Mol.-Gewicht 208,20.
Zusammensetzung: 75,00% C, 9,62% H, 15,38% O.

$C_{13}H_{20}O_2$.

Vorkommen: Im Juraterpentin[3]).

[1]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 470—373. — Tschirch u. Reutter, Archiv d. Pharmazie **242**, 104 [1904].
[2]) Tschirch u. Koritschoner, Archiv d. Pharmazie **240**, 568 [1902].
[3]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 616 [1900].

Darstellung: Durch Ausschütteln des Balsams mit Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 130—132°. Optisch inaktiv. S.-Z. 261,91. V.-Z. 260,28—262,13. Einbasisch.

Piceapimarsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.

Zusammensetzung: 79,47% C, 9,94% H, 10,59% O.

$$C_{20}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: Im siebenbürgischen Fichtenharz[1]) und im Juraterpentin[2]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Harzes mit 1 proz. Sodalösung und Behandeln des Säuregemisches mit Methyl-Äthylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blumenkohlartige Drüsen vom Schmelzp. 144—145°. Optisch inaktiv. Auch in Petroläther löslich. Die Säure ist einbasisch und enthält kein Methoxyl. S.-Z. (dir.) 187,04, (indir.) 187,6. V.-Z. (kalt) 187,6, (heiß) 187,6. J.-Z. 35,43.

$C_{20}H_{29}KO_2$. — $C_{20}H_{29}AgO_2$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$.

Picipimarinsäure.

Mol.-Gewicht 196,20.

Zusammensetzung: 73,47% C, 10,20% H, 16,33% O.

$$C_{12}H_{20}O_2.$$

Vorkommen: Im siebenbürgischen Fichtenharz (Resina pini)[3]).

Darstellung: Aus dem Harz durch 1 proz. Ammoncarbonatlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 130—135°. Optisch inaktiv. Löslich, außer in Petroläther. S.-Z. (dir.) 285,6—288,4, (indir.) 285,6—288,4. V.-Z. (kalt) 288,4—291,2, (heiß) 285,6—288,4. J.-Z. 64,38. Die Säure ist einbasisch.

Picipimarolsäuren.

Mol.-Gewicht 276,28.

Zusammensetzung: 78,26% C, 10,15% H, 11,59% O.

$$C_{18}H_{28}O_2.$$

Vorkommen: Im siebenbürgischen Fichtenharz[3]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Harzes mit 1 proz. Sodalösung. Das Harzsäuregemisch läßt sich durch Bleiacetat in 2 amorphe Säuren trennen, die fällbare Säure ist die α-Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: α-Säure. Schmelzp. 95—96°. S.-Z. (dir.) 198,8—201,6, (indir.) 201,6—204,4. V.-Z. (kalt) 201,6—207,2, (heiß) 198,8—201,6. J.-Z. 45,97. Die Säure ist, wie auch die β-Säure, einbasisch. — β-Säure: Schmelzp. 93—94°. S.-Z. (dir.) 204,4—207,2, (indir.) 204,4—207,2. V.-Z. (kalt) 201,6—204,4, (heiß) 207,2. J.-Z. 46,35.

Pimarinsäure.

Mol.-Gewicht 222,22.

Zusammensetzung: 75,58% C, 9,96% H, 14,46% O.

$$C_{14}H_{22}O_2.$$

Vorkommen: Im Bordeauxterpentin[4]).

Darstellung: Aus dem Terpentin durch 1 proz. Ammoncarbonat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 118—119°. Optisch inaktiv. Die Säure ist einbasisch und enthält kein Methoxyl. Sie ist homolog der Piceapimarsäure. S.-Z. 251,9. V.-Z. 255,4.

$C_{14}H_{21}KO_2$.

---

[1]) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 272 [1902].
[2]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 623 [1900].
[3]) Tschirch u. Koch, Archiv d. Pharmazie **240**, 272 [1902].
[4]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 630 [1900].

Pimarolsäure $C_{18}H_{26}O_2$.

Mol.-Gewicht 274,26.

Zusammensetzung: 78,83% C, 9,49% H, 11,68% O.

Vorkommen: Im Bordeauxterpentin[1]).

Darstellung: Aus dem Terpentin durch Ausschütteln mit 1 proz. Sodalösung und Trennung des amorphen Säuregemisches mittels Bleiacetat in α- und β-Pimarolsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beide Säuren sind inaktiv und einbasisch. α-Säure: Schmelzp. 90—91°. S.-Z. 195,91. V.-Z. (kalt) 199,47, (heiß) 195,32. — β-Säure: Schmelzp. 89—90°. S.-Z. 196,44. V.-Z. (kalt) 199,33, (heiß) 198,85.

Pimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$.

Mol.-Gewicht 376,44.

Zusammensetzung: 79,79% C, 11,70% H, 8,51% O.

Vorkommen: Im Juraterpentin[2]).

Darstellung: Aus dem Terpentin durch Ausschütteln mit Soda; aus dem Filtrat der Piceapimarsäure wird die α- von der β-Säure mittels Bleiacetat getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Säuren sind amorph, optisch inaktiv und einbasisch. α-Säure: Schmelzp. 95°, sintert bei 90°. S.-Z. 165,62. V.-Z. 164,83—165,53. Das Bleisalz ist fällbar. — β-Säure: Schmelzp. 94°, sintert bei 88°. S.-Z. 165,08. V.-Z. 164,69 bis 165,31.

Pimarsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.

Zusammensetzung: 79,47% C, 9,93% H, 10,60% O.

$$C_{20}H_{30}O_2.$$

Vorkommen: Im Bordeauxterpentin[3]).

Darstellung: Durch Ausschütteln des Terpentins mit 1 proz. Sodalösung; die Pimarsäure krystallisiert dann aus Methylalkohol nach längerem Stehen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Warzige Krystallaggregate vom Schmelzp. 144—146°; sintert bei 136°. Optisch inaktiv. Die Säure verliert wie alle Coniferenharzsäuren ihre optische Aktivität durch das Ausschütteln mit Alkali. Methoxylgruppen enthält sie nicht. S.-Z. 185,66. V.-Z. (kalt) 185,97, (heiß) 185,89.

$C_{20}H_{29}KO_2$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$. — $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$. — $C_{20}H_{29}AgO_2$.

Über Pimarsäuren, Dextropimarsäure, Lävopimarsäure vgl. Literatur[4]).

Piscidinsäure.

Mol.-Gewicht 256,12.

Zusammensetzung: 51,54% C 4,73% H 43,73% O.

$$C_{11}H_{12}O_7 = C_9H_8O(OH)_2(COOH)_2.$$

Vorkommen: Im wässerigen Extrakt der Wurzelrinde von Piscidia erithrina L. als Calciumsalz[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fiedrige Krystalle (aus Äther durch Chloroform gefällt) vom Schmelzp. 182—185°. Löslich in H_2O, schwerer in Äther. Zweibasische,

[1]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 641 [1900].
[2]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 616 [1900].
[3]) Tschirch u. Brüning, Archiv d. Pharmazie **238**, 630 [1900].
[4]) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. S. 555/56. — Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 272 [1840]. — Duvernoy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 143 [1868]. — Cailliot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 484 [1874]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1884 [1884]. — Haller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2165 [1885]. — Dieterich, Diss. Bern 1883. — Dieterich u. Doccommun, Chem.-Ztg. **1885**, 1591. — Vesterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3331 [1885]; **19**, 2167 [1886]; **20**, 3248 [1887]; **36**, 4200 [1903]; **38**, 4125 [1905]; **40**, 120 [1907]. — Easterfield u. Bagley, Journ. Chem. Soc. **85**, 1238 [1904].
[5]) Freer u. Clover, Amer. Chem. Journ. **25**, 390 [1901].

aliphatische Säure, die mit Resorcin eine beim Erhitzen fluorescierende Verbindung gibt. Calciumsalz ist in H_2O löslich. — Anilinsalz $C_{11}H_{12}O_7(NH_2C_6H_5)_2$. Blättchen vom Schmelzpunkt 149°.

Derivate: **Äthylester** $C_{13}H_{16}O_7$. Aus der Säure und HCl-haltigem, abs. Alkohol durch Kochen. Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 207—208°.

Diacetyläthylester. Aus dem Äthylester durch Essigsäureanhydrid. Schuppen vom Schmelzp. 149—151°.

Dianilid $C_9H_8O(OH)_2(CONHC_6H_5)_2$. Aus dem Anilinsalz der Säure bei 170—180°. Nadeln vom Schmelzp. 196°.

Dibromid $C_{11}H_{12}O_7Br_2$. Aus der Säure durch Brom. Nadeln aus H_2O vom Schmelzp. 234—236° unter Zersetzung.

Podocarpinsäure.

Mol.-Gewicht 274,22.

Zusammensetzung: 74,39% C, 8,10% H, 17,51% O.

$$C_{17}H_{22}O_3 = C_9H_{15} \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot COOH.$$

CH₃ H
H CH₃ H
H H —COOH (?)
H OH
CH₃ H H CH₃

Vorkommen: Im Holz und Harz von Podocarpus cupressina var. imbricata[1]).

Darstellung: Durch alkoholische Extraktion des Harzes. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt bis zur beginnenden Trübung. Die nach einigen Stunden abgeschiedene Säure wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 187—188°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. $[\alpha]_D = +136°$. Zerfällt bei 300° in Wasser und ein Anhydrid $C_{34}H_{42}O_5$. Der Salicylsäure ähnliche Reaktionen. Läßt sich acetylieren, bromieren, nitrieren.

Derivate: **Methylester** $C_{18}H_{24}O_3 = C_9H_{15} \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot COOCH_3$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Schmelzp. 174°.

Äthylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_9H_{15} \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot COOC_2H_5$. Schmelzp. 143—146°.

Acetylsäure $C_{19}H_{24}O_4 = C_9H_{15} \cdot C_6H_2(CH_3)(OCOCH_3) \cdot COOH$. Durch Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid. Schmelzp. 152°.

Nitrosäure $C_{17}H_{21}O_5N = C_9H_{15} \cdot C_6H(CH_3)(OH)(NO_2) \cdot COOH$. Durch Digerieren mit Salpetersäure (1,34). Schmelzp. 205°. Zinn und Salzsäure reduzieren zur Aminosäure.

Sulfosäure $C_{17}H_{24}O_3 + 8\,H_2O = C_9H_{15} \cdot C_6H_4(CH_3)(OH)(SO_3H) \cdot COOH$. Durch Erwärmen der Säure mit konz. H_2SO_4 auf 60°. Amorphe, wachsartige, in Wasser leicht lösliche Masse.

Resinsäure.

Mol.-Gewicht 418,38.

Zusammensetzung: 71,71% C, 9,17% H, 19,12% O.

$$C_{25}H_{38}O_5.$$

(Vgl. Palabietinsäure.)

Vorkommen: Im Harze von Pinus resinosa[2]).

Darstellung: Aus dem Harze durch wiederholtes Lösen in Äther und Fällen mit 80proz. Alkohol; Reinigung über das Ammoniumsalz.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzp. 97—98°. Löslich in abs. Alkohol. Schwach sauer.

$(NH_4)_2C_{25}H_{36}O_5$. Schmelzp. 114—116°. Das Salz gibt allmählich NH_3 ab und geht in das saure Salz über $NH_4C_{25}H_{37}O_5$. — $BaC_{25}H_{36}O_5$. Sehr unbeständig.

[1]) Oudemans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 213 [1873]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1122 [1873]; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 172 [1885].

[2]) Frankforter, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 561 [1909].

Rimussäure.

Mol.-Gewicht 260,20.

Zusammensetzung: 73,79% C, 7,76% H, 18,45% O.

$$C_{16}H_{20}O_3 = C_{15}H_{18} \cdot OH \cdot COOH.$$

Vorkommen: Im Rimuharz[1]).

Darstellung: Die Säure krystallisiert aus der alkoholischen Lösung des Harzes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 192—193°. $[\alpha]_D = -150°$.

$(C_{12}H_{20}O_3)_2NH_3 \cdot H_2O$. — $(C_{16}H_{19}O_3)_2Ba\ 14\ H_2O$. — $C_{16}H_{19}O_3Ag$. — Benzoat: $C_{15}H_{18}O(C_6H_5CO)COOH$.

Sandaracinolsäure.

Mol.-Gewicht 372,36.

Zusammensetzung: 77,42% C, 9,68% H, 12,90% O.

$$C_{24}H_{36}O_3.$$

Vorkommen: Im Sandaracharz[3]).

Darstellung: Aus dem Harze durch Ausschütteln mit Soda und durch zweimaliges Fällen mit alkoholischem Bleiacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zersetzungsp. 265—275°. Die Säure ist löslich in organischen Solventien, außer in Benzol, Chloroform oder Petroläther. Methoxylgruppe ist nicht vorhanden; sie läßt sich acetylieren. S.-Z. (dir.) 159,04—161,28, (indir.) 160,16. V.-Z. (kalt nach 24 Stunden) 160,16, (kalt nach 48 Stunden) 161,28, (heiß nach 1 Stunde) 164,64, (heiß nach 3 Stunden) 172,48.

$C_{24}H_{35}KO_3$.

Sandaracinsäure.

Mol.-Gewicht 346,34.

Zusammensetzung: 76,30% C, 9,83% H, 13,87% O.

$$C_{22}H_{34}O_3.$$

Vorkommen: Im Sandaracharz[2]).

Darstellung: Aus dem Harze durch Behandeln mit Ammoncarbonat. Die Säure wird durch Blei oder Kali ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe Säure vom Schmelzp. 186—188°; färbt sich bei 175° rötlich. Optisch inaktiv. Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Benzol, Chloroform und Petroläther. Sie enthält keine Methoxylgruppe. S.-Z. (dir.) 162,4, (indir.) 162,4—163,8. V.-Z. (kalt nach 24 Stunden) 173,6, (kalt nach 48 Stunden) 175,0, (heiß nach 1 Stunde) 173,6, (heiß nach 2 Stunden) 176,4.

$C_{22}H_{33}KO_3$.

Sandaracolsäure.

Mol.-Gewicht 718,66.

Zusammensetzung: 75,21% C, 9,19% H, 15,60% O.

$$C_{45}H_{66}O_7 = C_{44}H_{64}O_4OH \cdot COOH\ (?).$$

Vorkommen: Im Sandaracharz von Callitris quadrivalvis[3]).

Darstellung: Durch Behandeln des Reinharzes mit KOH, Lösen des Niederschlages in H_2O und Zerlegen durch HCl. Sie wird über das Bleisalz gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 140°. Löslich in Alkohol, Äther, verdünnter KOH, unlöslich in Benzol, Petroläther und Ammoniak.

$C_{45}H_{65}KO_7$. — $C_{45}H_{65}AgO_7$. — Acetylderivat: $C_{45}H_{65}O_7 \cdot COCH_3$, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 175°. — Benzoylderivat: $C_{45}H_{65}O_7 \cdot COC_6H_5$. — Oxysandaracolsäure $C_{40}H_{42}O_{13}$, aus Sandaracolsäure durch HNO_3.

1) Easterfield u. Aston, Transact. New Zealand Inst. **1903**, 483; Chem. News **1903**, Nr. 88, 20.
2) Wolff, Diss. Bern 1906. — Henry, Diss. London 1901.
3) Tschirch u. Balzer, Archiv d. Pharmazie **234**, 289 [1896]. — Balzer, Diss. Bern 1896.

Sandaracopimarsäure.

$C_{19}H_{28}O_2$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ oder $C_{20}H_{32}O_2$.

Vorkommen: Im Sandaracharz[1]).

Darstellung: Aus dem Filtrat der mit Bleiacetat gefällten Sandaracinolsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallnadeln aus Methyl-Äthylalkohol vom Schmelzp. 170°. Löslich, außer in Petroläther. S.-Z. (dir.) 186,6, (indir.) 186,6. V.-Z. (kalt nach 24 Stunden) 188,83, (kalt nach 72 Stunden) 194,0, (heiß nach 1 Stunde) 194,0, (heiß nach 2 Stunden) 196,8. J.-Z. 139. Die Säure enthält keine Methoxylgruppe und läßt sich nicht acetylieren. Sie bildet ein Kali- und Silbersalz entsprechend obigen Formeln durch Ersatz eines H-Atomes.

Sapinsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.

Zusammensetzung: 79,47% C, 9,93% H, 11,60% O.

$C_{20}H_{30}O_2$.

(Vgl. Abietinsäure, α-Kolophonsäure, α-Sylvinsäure.)

Vorkommen: Im Terpentin von Pinus silvestris[2]).

Darstellung: Aus der Kiefer durch Harzung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle aus Aceton vom Schmelzp. 142 bis 144°. $[\alpha]_D^{19} = -105,3°$ (c = 9,9296 für Alkohol). Aus dem Kolophonium des obigen Terpentins dargestellt, zeigt die Säure den Schmelzp. 145—147°. $[\alpha]_D^{18} = -35,16°$ (c = 10,002 für Alkohol). Aus hellem französischen Kolophonium (Pinus maritima). Schmelzp. 146—148°. $[\alpha]_D^{19} = +14,21$ (c = 10,0278 für Alkohol). Einwirkung konz. HCl in Eisessig führt die Sapinsäure in l-Sylvinsäure über; trockne Destillation in l-Kolophonsäure.

$C_{20}H_{29}O_2Ag$.

Silveolsäure.

Mol.-Gewicht 220,20.

Zusammensetzung: 76,36% C, 9,09% H, 14,55% O.

$C_{14}H_{20}O_2$.

Vorkommen: Im Harze von Pinus silvestris (Weißföhre)[3]).

Darstellung: Aus dem Harze durch vielfaches Ausschütteln mit 1 proz. Sodalösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 138°, nach 12 maligem Umkrystallisieren aus Methyl-Äthylalkohol. Löslich in allen Solvenzien. Inaktiv. Nicht durch Bleiacetat fällbare, einbasische Säure. Aldehyd- oder Ketongruppen enthält die Säure nicht. S.-Z. (dir.) 252,0, (indir.) 249,2. V.-Z. (kalt) 252,0, (heiß) 253,4.

$C_{14}H_{19}KO_2$. — $(C_{14}H_{19}O_2)_2Ba$.

Silvinolsäuren.

Vorkommen: Im Harze von Pinus silvestris[1]).

Darstellung: Die Hauptmenge der Sodaausschüttlungen des Harzes ist amorph und wird durch Fällen mit Bleiacetat in die α- und β-Säure zerlegt, die erste ist fällbar, die zweite nicht.

α-Silvinolsäure.

Mol.-Gewicht 238,26.

Zusammensetzung: 75,63% C, 10,92% H, 13,45% O.

$C_{15}H_{26}O_2$.

Schmelzp. 90°; sintert bereits bei 85°. Löslich in organischen Lösungsmitteln; amorph; einbasisch. S.-Z. (dir.) 224,0—229,6, (indir.) 229,6—232,4. V.-Z. (kalt) 232,4—233,8, (heiß) 233,8—235,2.

$C_{15}H_{25}KO_2$.

---

1) Wolff, Diss. Bern 1906. — Henry, Diss. London 1901.
2) Leskiewicz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **81**, 403 [1910].
3) Tschirch u. Niederstadt, Archiv d. Pharmazie **239**, 167 [1901].

β-Silvinolsäure.

Mol.-Gewicht 224,24.
Zusammensetzung: 75,00% C, 10,71% H, 14,29% O.

$C_{14}H_{24}O_2$.

Schmelzp. 95°; sintert bei 89°. Einbasisch. S.-Z. (dir.) 240,8—243,6, (indir.) 243,6 bis 247,8. V.-Z. (kalt) 247,8—250,8, (heiß) 249,2—250,6.
$C_{14}H_{23}KO_2$.

Succinoabietinsäure.

Mol.-Gewicht 1161,2.
Zusammensetzung: 82,76% C, 10,34% H, 6,90% O.

$C_{80}H_{120}O_5$.

Vorkommen: Im Bernstein[1]).

Darstellung: Nach Extraktion des Succinharzes mit Petroläther durch Verseifen des Borneolesters der Succinoabietinsäure mit 5proz. KOH oder durch Extraktion des Harzes mit Alkohol, dem etwas KOH zugefügt und Fällen mit H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 148° (krystallinische Verbindung). Schmelzp. 145° (amorph). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; unlöslich in Petroläther. Läßt sich durch Acetylchlorid acetylieren. Zweibasische Säure. Durch Kochen mit 5proz. alkoholischer KOH entsteht die Succinosylvinsäure $C_{24}H_{36}O_2$. Schmelzp. 95°. Amorph.
$C_{80}H_{118}O_5K_2$. — $C_{80}H_{118}O_5Ag_2$.

Succinosylvinsäure.

Mol.-Gewicht 356,36.
Zusammensetzung: 80,90% C, 10,11% H, 8,99% O.

$C_{24}H_{36}O_2$ [1]).

Darstellung: Aus der aus dem Succinit enthaltenen Succinoabietinsäure durch mehrstündiges Kochen mit 5proz. alkoholischer Kalilösung. Man gießt die Lösung in die 6fache Menge Wasser, filtriert vom Niederschlag ab und fällt mit verdünnter H_2SO_4 einen gallertartigen Niederschlag, der Säurecharakter besitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Schmelzp. 95°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Kalicarbonatlösung. Wird durch CO_2 aus alkalischer Lösung nicht gefällt (Unterschied von Succinoabietinsäure).
$C_{24}H_{35}KO_2$. — $C_{24}H_{35}AgO_2$.

Sylvinsäure.

Mol.-Gewicht 302,30.
Zusammensetzung: 79,47% C, 9,93% H, 10,60% O.

$C_{20}H_{30}O_2$.

Vorkommen: Im amerikanischen Kolophonium[2]).

Darstellung: Die Sylvinsäure ist amorph im Kolophonium enthalten; durch Behandeln dieses mit wässerigem Alkohol oder durch Einleiten von HCl in alkoholische Lösung wird sie in die krystallinische übergeführt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 140—150° (krystallinisch); die krystallinische Modifikation geht nach längerem Erhitzen auf 160—180° in die amorphe vom Schmelzp. 110—115° über. Durch Autoxydation entstehen Oxysäuren über $C_{20}H_{29}(OH)O_3$ und $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$. In alkalischer Lösung durch $KMnO_4$ entstehen wahrscheinlich Tetrahydrosylvinsäuren. Die Säure ist leicht löslich, selbst in Petroläther. J.-Z. 171,2—172,2.

Anhydride[3]) (aus Coniferenharzen):
α-Sylvinsäure: Weißes Krystallpulver vom Schmelzp. 143—144°. $[\alpha]_D = -73,67°$.
β-Sylvinsäure: Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 160°. $[\alpha]_D = -92,5°$.

[1]) Tschirch u. Aweng, Archiv d. Pharmazie **232**, 660 [1894].
[2]) Fahrion, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 1197, 1221.
[3]) Schkatelow, Moniteur scient. [4] **22**, I, 217 [1908]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1902**, 83 Ref.

γ-Sylvinsäure (Pyromarsäure Laurents)[1]). Nadeln oder Plättchen vom Schmelzp. 179 bis 180°. Optisch inaktiv.

δ-Sylvinsäure[2]): Aus der mit SO_2 gesättigten Lösung der β-Sylvinsäure. Platten aus Alkohol. Löslich in Alkali. $[\alpha]_D = +78°$.

Zur Literatur der Sylvinsäure[3]).

Tacamahinsäure.

Mol.-Gewicht 620,72.

Zusammensetzung: 83,23% C, 11,59% H, 5,18% O.

$$C_{43}H_{72}O_2.$$

Vorkommen: Im Tacamahak[4]) (0,5%).

Darstellung: Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung mit 1 proz. Ammoniumcarbonatlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 95°, amorph. Löslich in allen Harzlösungsmitteln. Optisch inaktiv.

$C_{43}H_{71}O_4K$.

Tacamaholsäure.

Mol.-Gewicht 238,26.

Zusammensetzung: 75,63% C, 10,92% H, 13,45% O.

$$C_{16}H_{26}O_2.$$

Vorkommen: Im Tacamahak (0,5%).

Darstellung: Durch Ausschütteln mit 1 proz. Sodalösung der ätherischen Harzlösung nach erschöpftem Ausschütteln mit Ammoniumcarbonatlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 104—106°. Optisch inaktiv.

$C_{15}H_{25}O_2K$.

Thapsiasäure.

Mol.-Gewicht 286,30.

Zusammensetzung: 67,07% C, 10,58% H, 22,35% O.

$$C_{16}H_{30}O_4.$$

Vorkommen: Im Thapsiaharz (Harz der Wurzel von Thapsia garganica, einer nordafrikanischen Umbellifere)[5]).

Bildung: Durch Oxydation von Juniperinsäure mit Chromsäure in Eisessig[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 123—124°, krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, fast unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Wasser.

$K \cdot C_{16}H_{29}O_4$. — Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4$. Schmelzp. 39°. Farblose Krystalle.

Trachylolsäure.

Mol.-Gewicht 888,88.

Zusammensetzung: 75,68% C, 9,91% H, 14,41% O.

$$C_{56}H_{88}O_8 = C_{45}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2.$$

Vorkommen: Im Sansibarkopal[7]).

1) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 272 [1840].

2) Schkatelow, Moniteur scient. [4] **22**, II, 548 [1908].

3) Tschirch, Die Harze u. Harzbehälter. Leipzig 1906. — Maly, Jahresber. d. Chemie **1861**, 391; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 116 [1872]. — Duvernoy, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 147 [1868]. — Laurent, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 537. — Cailliot, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 389 [1874]. — Siewert, Jahresber. d. Chemie **1859**, 509.

4) Tschirch u. Saal, Archiv d. Pharmazie **242**, 395 [1904].

5) Canzoneri, Gazzetta chimica ital. **13**, 514 [1883]; Pharmaz. Ztg. **1884**, 375; Apoth.-Ztg. **1896**, 994.

6) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 874 [1909].

7) Tschirch u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 553 [1896. — Stephan, Diss. Berlin 1896.

Darstellung: Durch Ausschütteln der äther-alkoholischen Lösung des Harzes mit 1 proz. KOH oder K_2CO_3 und Fällen durch alkoholisches Bleiacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Krystalle vom Schmelzp. 168°, resp. 165°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin; wenig löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Petroläther. Optisch inaktiv.

$C_{56}H_{86}K_2O_8$. — $C_{56}H_{86}CuO_8$. — $2\left[\left(C_{54}H_{86}O_4 \begin{smallmatrix} CO_2 \\ CO_2 \end{smallmatrix}\right)_3\right]Fe(OH)_6$. — Acetylderivat: $C_{56}H_{87}O_8CH_3CO$, aus Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im Rohr; nur teilweise in CS_2 löslich. Schmelzp. 152°. Benzoylderivat: $C_{56}H_{87}O_8C_6H_5CO$. Schmelzp. 181°.

Isotrachylolsäure.

Mol.-Gewicht 888,88.

Zusammensetzung: 75,68% C, 9,91% H, 14,41% O.

$$C_{56}H_{88}O_8 = C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2.$$

Vorkommen: Im Sansibarkopal[1]).

Darstellung: Aus der nach Fällung der Trachylolsäure und von Bleiacetat durch H_2SO_4 befreiten Lösung des Harzes durch Zusatz von H_2O.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 105—107°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Äther, Aceton; unlöslich in Toluol und Benzol. Optisch inaktiv. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; die Lösung fluoresciert stark grün.

$C_{56}H_{86}K_2O_8$. — $C_{56}H_{86}CuO_8$. — $C_{56}H_{87}O_8CH_3CO$, durch Essigsäureanhydrid bei 190°; löslich in CS_2, Benzol, Toluol und Äther. Schmelzp. 82°.

[1]) Tschirch u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **234**, 553 [1896]. — Stephan, Diss. Berlin 1896.

Kautschuk.

Von

Rudolf Ditmar-Graz.

Kautschuk.

Definition: Rohkautschuk ist ein Gemenge von Reinkautschuk $C_{10}H_{16}$, Kautschukharz, Pflanzeneiweiß, Zuckern, anorganischen und organischen Verunreinigungen. Der Hauptbestandteil ist Reinkautschuk, welcher nach C. Harries[1]) ein hydrierter Achterring, ein Multimeres von 1, 5 Dimethyloctadien (1, 5) ist:

```
          CH₂—CH₂
CH₃—C              CH
     ||            ||
     HC            C—CH₃
                  /
          CH₂—CH₂
```

Vorkommen:[2]) Der Handelskautschuk findet sich im Latex verschiedener Pflanzen vor, aus dem er auf mannigfache Weise ausgeschieden wird und unter dem Namen „Rohkautschuk" in den Handel kommt. Die Kautschuk liefernden Pflanzen sind in Süd- und Zentralamerika: Hevea brasiliensis Müll. Arg., Hevea sp. Itauba Ule, Hevea Spruceana Müll. Arg., Sapium taburu Ule n. sp., Hevea discolor Müll. Arg., Hevea Sp. vom Rio Negro, Hevea microphylla Ule, Sapium biglandulosum Ule, Micrandra syphonoides Benth. und andere verschiedene Sapiumspecies für Caucho blanco und Castilloa Ulei Warb., für Caucho negro, Manihot Glaziovii Müll. Arg., Manihot violacea Müll. Arg., Hevea prob. brasiliensis Müll. Arg., Hancornia speciosa Müll. Arg., Hevea Knuthiana Hub., Sapium verum Hemsl, Sapium utile Preuß, Sapium decipiens Preuß, Castilloa elastica Cerv., Sapium tolimense Hort., Parthenium argentatum Gray und Forsteronia floribunda, in Afrika: Landolphia Heudelotii D. C., Land. owar. Pal. Beauv., Ficus Vogelii Miq., Kickxia elast. Preuß, Land. Klainei Pierre, Land. Gentilii De Wild., Land. Droogmansiana De Wild., Clitandra Arnoldiana De Wild., Clitandra Nzunde De Wild., Landolphia Thollonii Dew., Carpodin. chylorrhiza K. Sch., Land. Kirkii Dyer, Land. dondeensis Busse, Clitandra kilimandjarica Warb., Mascarenhasia elast. K. Sch., Land. madagascariensis K. Sch., Land. Pierrei Jum., Land. sphaerocarpa Jum., Land. tenuis Jum., Mascarenhasia lisianthiflora D. C., M. anceps Boiv., M. longifolia Jum., M. utilis Bak., Marsdenia verucosa Dew., Cryptostegia madagascariensis Boj., Euphorb. Intisy Dr. d. Cast. Im ozeanischen Asien wachsen: Ficus elastica Roxb., Urceola-, Ficus-, Willughbeia-Arten, Hevea brasiliensis, Ficus elastica Willughbeia firma, Hymenolophus, Chonemorpha, Parameria gland., Ecdysanthera micrantha und Xylinabaria Rheynaudi.

Kautschukmilchsaft stellt eine weißliche, kuhmilchartige, im frischen Zustande geruchlose, süßliche, dicke Flüssigkeit vor, die an der Luft den Geruch von Methylamin annimmt. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung desselben ist sehr verschieden. Danach wechselt auch das spezifische Gewicht. Ein Latex mit höherem Kautschukgehalt zeigt niedrigeres spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Latex von Funtumia Elastica Stapf beträgt nach Spence[3]) 0,9989. Der Kautschuklatex wurde von den verschiedensten Forschern

[1]) C. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2708 [1904]; **38**, 1195 [1905].

[2]) Rudolf Ditmar, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze mit Einschluß der Chemie der genannten Stoffe. Wien 1909.

[3]) D. Spence, Latex von Funtumia Elastica Stapf. 1. Analyse des Latex. (Liverpool University, Institute of commercial Research in the Tropics).

analysiert[1]): Spence koagulierte 100 g des Latex von Funtumia elastica Stapf durch Kochen, nachdem mit verdünnter Essigsäure angesäuert worden war. Die Ergebnisse waren folgende:

Wasser	76,20%
Kautschuk	19,85
Harze und acetonlösliche Produkte	2,00
Organ. Krystalloide (Zucker, organ. Säuren und gewisse stickstoffhaltige Verbindungen)	1,39
Unlösliches (hauptsächlich Protein)	0,36
Ges. Stickstoff	0,438
(Als Protein)	2,73
Mineral. Bestandteile (Asche), hauptsächlich K, Fe, Ca, Mg, anwesend als Phosphate, Sulfate und Oxalate, von welchen ca. 0,21 K als lösliches K-Salz vorhanden ist	0,266

Die anorganischen Elemente, welche im Kautschuklatex vorkommen, sind mehr oder weniger folgende: Eisen (Fe), Aluminium (Al), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Kalium (K) und Natrium (Na); darunter finden sich auch kleine Mengen von Chloriden (Cl), Sulfaten (SO_4) und Phosphaten (PO_4).

Reaktionen der Kautschukmilch: Victor Henry[2]) studierte die Bedingungen der Milchsaftgerinnung und den Einfluß derselben auf die Eigenschaften des aus dem Milchsaft gewonnenen Kautschuks an dem Latex von Hevea brasiliensis, welcher schwach alkalisch reagierte, ein spezifisches Gewicht von 0,973 zeigte und nach 3tägigem Austrocknen bei 105° in 100 ccm einen Rückstand von 8,70 g ergab. Die spezifische elektrische Leitungsfähigkeit des Milchsaftes bestimmte Henri zu 0,0033 bei 25°, welcher Wert gleich dem Leitungsvermögen einer 0,25 g in 100 ccm haltigen Chlornatriumlösung ist. Die Gefrierpunktserniedrigung welche die molekulare Konzentration der im Milchsaft gelösten Stoffe erkennen läßt, war $\Delta = 0,22°$. Etwa die Hälfte der Kautschukkügelchen besitzt größere Kugelgestalt, fast 2 Mikromillimeter im Durchmesser, die anderen sind kleiner, meist bis $^1/_2$ Mikromillimeter im Durchmesser. Diese Kügelchen zeigen starke Brownsche Molekularbewegung, welche noch nach 8 Tagen nicht abnimmt. 1 cmm Milchsaft enthält 50 Millionen Kügelchen. I. Wirkung von Einzelstoffen auf Hevea-Milchsaft. 1. Alkohole, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol üben auf den dialysierten Kautschuksaft keine sichtbare Wirkung aus. 2. Die Salze der einwertigen Metalle Natrium, Kalium und Ammonium üben ebenfalls keine Wirkung aus. 3. Die Salze von Calcium, Magnesium und Barium wirken, in genügender Menge zugesetzt, auf den dialysierten Hevea-Milchsaft agglutinierend; die Stärke der Salzlösungen muß die der Normallösungen übersteigen. 4. Die Salze der Schwermetalle Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Blei und die Salze des Aluminiums veranlassen bei viel schwächerem Gehalt ihrer Lösungen als dem der erdalkalischen Salze ein Zusammenballen des Milchsaftes; es genügt eine $^1/_{20}$-Normalstärke. Die Natur der Säure ist hierbei ohne Einfluß. 5. Alkalien bewirken keinerlei Veränderung des dialysierten Hevea-Milchsaftes. 6. Säuren veranlassen bei etwa halbnormaler Stärke ein Zusammenballen. Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Essigsäure verhalten sich gleich; Schwefelsäure wirkt schon sehr verdünnt. 7. Auch Aceton wirkt als Gerinnungsmittel des dialysierten Kautschukmilchsaftes. II. Wirkung von Stoffgemischen auf Hevea-Milchsaft: Fügt man zum dialysierten Milchsaft irgendeine Salzlösung oder eine Säure in genügender

[1]) Faraday, Dinglers polytechn. Journ. **20**, 411; Quart. Journ. of Science, Liter. and the Arts **11**, 19. — Franz Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata, S. 96. Leipzig 1899. — Semmler, Tropische Agrikultur, 2. Aufl., II. Teil, S. 693. — O. Warburg, Tropenpflanzen **2**, 303 [1898]. — G. Henke, Archiv d. Pharmazie **24**, 229—258; Jahresber. f. Agrikulturchemie **1886**, 317. — Lascelles Scolt, India rubber Journal **5**, No. 11 [1889]. — Buchholtz u. Trommsdorff, Journ. d. Pharmazie **8**, 1, 37. — Adriani, Pharmaz. Centralbl. **17** [1851]; Jahresber. für die Chemie von Liebig u. Kopp **1850**, 519; Verhandeling over de Gutta-Percha en Cautschouc van Adriani. Utrecht 1850. — Nees von Esenbeck, Buchners Repert. f. d. Pharm. **22**, 46. — Clamor Marquart, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 43 [1835]. — Henri Jumelle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1047—1049; Chem. Centralbl. **1**, 1541 [1905]. — Dr. C. O. Weber, Zur Chemie des Kautschuks, Bd. III. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3108—3115 [1903]; Gummi-Ztg. **19**, Nr. 6, S. 101. — A. W. K. de Jong u. W. H. Tromp de Haas, Die Milch der Castilloa elastica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3298—3301 [1904]. — A. W. K. de Jong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4398—4399 [1904]; Gummi-Ztg. **19**, 212.

[2]) Victor Henri, Le Caoutchouc et la Guttapercha Nr. 27. Paris 1906.

Menge und dann sogleich Alkohol, so entsteht ein Zusammenballen. Fügt man zum durch Soda oder Pottasche neutralisierten, dialysierten Milchsaft ein Salz und dann Alkohol hinzu, so beobachtet man, daß schon sehr wenig schwaches Alkali genügt, um durchgreifende Änderungen zu bewirken. Schon $^1/_{10000}$-Normalsodalösung verhindert eine Zusammenballung oder verwandelt eine Gerinnung in ein Zusammenballen. Der Milchsaft der Hevea bildet, wie alle bisher untersuchten Kautschuk-Milchsäfte, eine negative Emulsion. Die Reaktionen der Kautschukmilch wurden noch von Spence[1]) am Latex von Hevea brasiliensis und Funtumia elastica studiert[2]), ferner von Fickendey[3]).

Rohkautschuk: An dem aus den verschiedenen Kautschukmilchsäften ausgeschiedenen Rohkautschuk wurden zahlreiche Analysen ausgeführt. Es seien folgende angeführt:

Analyse eines Funtumia-elastica-Kautschuks	Nr. 1	Nr. 2
Reinkautschuksubstanz	84,6%	86,9%
Kautschukharz	5,8	9,1
Pflanzeneiweiß	8,3	3,4
Asche	1,3	0,6

Einen richtigen wissenschaftlichen Einblick in die Zusammensetzung eines Rohkautschuks hat man erst, wenn man auch die angewandte Koagulationsmethode der chemisch bekannten Milch kennt. Solche Analysen wurden von Spence[4]) an einem gewaschenen Rohgummimuster, aus dem Latex durch Essigsäure und alkoholische Kreosotlösung gewonnen, gemacht:

Kautschuk	88,9%
Harz	9,6
Unlösliche Verunreinigungen, hauptsächlich Protein	1,47
Feuchtigkeit	0,4
Stickstoff	0,93
(Als Protein)	5,8
Asche (Fe_2O_3, CaO und PO_4 hauptsächlich)	0,09

Ferner an einem Latex von Hevea brasiliensis:

	1. Koaguliert mit 10proz. Ameisensäure	2. Koaguliert mit 10proz. Essigsäure und 5proz. Kreosotlösung
Kautschuk	94,21 %	92,51 %
Harz	2,47	2,26
Stickstoff	0,657	0,61
(Als Eiweiß)	4,11	3,81
Asche	0,185	0,199
Unlösliche Bestandteile	3,45	4,68

Eigenschaften des Rohkautschuks: Rohkautschuk und gereinigter Kautschuk sind abquellbar in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Xylol, Campheröl, Tetrachlorkohlenstoff, Petroleumbenzin, Dichloräthylen (patentiert), Benzaldehyd, Chinolin, geschmolzenem Paraffin, Naphthalin und Terpenen, in den Destillationsprodukten des Kautschuks, in den verschiedensten vegetabilischen Ölen und in diversen Kohlenwasserstoffen.

Quillt man den von Kautschukharz, Pflanzeneiweiß und sonstigen Verunreinigungen befreiten Rohkautschuk in Chloroform oder Petroläther ab, so ist ein Teil vollständig ab-

[1]) D. Spence, Vorläufige Abhandlung über die Koagualtion von Latex. (Beobachtungen über die vergleichende Größe der Kautschukkügelchen im Latex von Hevea brasiliensis und Funtumia elastica. India Rubber Journal.) Analyse eines Latex von Funtumia elastica. (Liverpool University, Institute of commercial Research in the Tropics 1909.)

[2]) D. Spence, Über die Krystalloide und die anorganischen Bestandteile (Asche) im Latex und eine neue Bestimmungsmethode derselben, mit besonderer Beziehung auf Latex von Funtumia elastica Stapf (Liverpool University, Institute of commercial Research in the Tropics, 1909).

[3]) Fickendey, Zur Kenntnis des Milchsaftes von Kickxia africana. Tropenpflanzer **13**, 203 [1909].

[4]) D. Spence, Formic Acid as a Coagulant for the Latex of Hevea brasiliensis (Para Rubber). The India Rubber Journal **35**, 425 [1908].

quellbar, ein anderer Teil bleibt zurück. Das Abquellbare ist der Reinkautschuk $C_{10}H_{16}$ [1]), das Unabquellbare ist nach Spence Pflanzeneiweiß[2]).

Viscositätsbestimmungen an Kautschukquellungen wurden von Axelrod[3]), Woudstra[4]), P. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough[5]) studiert.

Rohkautschuk stellt ein elastisches, weißlichbraunes Produkt vor, von sehr hohem, wechselndem Molekulargewicht. Letzteres richtet sich nach dem Polymerisationsgrad und dieser ist wieder von der Temperatur und anderen Faktoren abhängig. Gladstone und Hibbert geben das Molekulargewicht des Kautschuks mit 6504, Hinrichsen und Kindscher[6]) mit 3173 an.

Der Schmelzpunkt der verschiedenen Kautschuksorten ist abhängig vom Harzgehalt, vom Polymerisationsgrad und anderen Faktoren. Viele Kautschuke schmelzen bei 125°.

Bei der trocknen Destillation des Kautschuks[7]) erhält man ein Rohkautschuköl, welches „Kautschukin" genannt wird und aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette und Terpenen besteht; es hat nach B. Dumas die Zusammensetzung 80% C, 12% H; das spezifische Gewicht wird verschieden angegeben: 0,64—0,87. Aus dem Kautschuköl wurden isoliert:

Kohlenwasserstoff	Formel	Spez. Gew.	Siedep.	Konstitution	Entdecker
Kautchen		0,65 (bei −2,5°)	18,12°		A. Bouchardat
Trimethyläthylen .	C_5H_{10}		33—38°	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH{-}CH_3$	Wl. Ipatiew u. N. Wittorf
Faradayin (?) . .		0,654	33—44°		A. F. C. Himly
Isopren	C_5H_8	0,6823	37—38°	$\frac{CH_3}{CH_2}{>}C{-}CH{=}CH_2$	C. G. Williams
Myrcen (Diisopren) (?)	$C_{10}H_{16}$	0,8286	147—150°	$\frac{CH_3}{CH_2}{>}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH$ $={C}{-}CH{=}CH_2$ $\vert$ CH_3	C. Harries
Harries Terpen . .	$C_{10}H_{16}$	0,8309	168—169°		C. Harries
Kautschin (Dipenten Cinen) . . .	$C_{10}H_{16}$	0,8423	171°	CH_3 $\vert$ C $HC \; CH_2$ $H_2C \; CH_2$ CH $\vert$ C $H_3C \; CH_2$	A. F. C. Himly
Heven (?)	$C_{20}H_{32}$	0,921	252°		A. Bouchardat
Polyterpene . . .			über 300°		O. Wallach

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 779 [1900]. – Gummi-Ztg. **19**, Nr. 3, 41 [1904]; **18**, 867—869 [1904]; Chem. Centralbl. **2**, 705 [1904].

[2]) D. Spence, On the Distribution of the Protein in Para Rubber, and its Relation to Webers insoluble Oxygen-Addition compound of India Rubber (Liverpool University, Institute of commercial Research in the Tropics, 1907); Gummi-Ztg. **24**, Nr. 7, 212—213 [1909].

[3]) Axelrod, Gummi-Ztg. **19**, Nr. 48, 1054 [1904].

[4]) Woudstra, Kolloidzeitschrift **5**, Heft 1, 31 [1909].

[5]) H. A. Goldsbrough, Journ. Chem. Soc. Ind. **28**, 3—6 [1909].

[6]) Hinrichsen u. Kindscher, Zur Frage der Molekulargröße des Kautschuks im Latex. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4329 [1909].

[7]) Rudolf Ditmar, Der pyrogene Zerfall des Kautschuks. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin 1904. — M. G. Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80**, 1446. — W. A. Tilden, Chem. News **46**, 120—121 [1882]. — O. Wallach, Annalen d. Chemie **227**, 292 [1885]. — Wl. Ipatiew u. N. Wittorf, Journ. f. prakt. Chemie **55**, 1—4. — E. Fischer u. C. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2162, 2163 [1902].

Harries[1]) nimmt beim pyrogenen Zerfall des Kautschuks an, daß das 1,5-Dimethylzyklooctadien-(1,5)-molekül zerreißt, indem je ein Wasserstoffatom wandert und neben den Sprengungsstellen eine neue Doppelbindung entsteht. Zunächst bildet sich so Diisopren, welches entweder bei der pyrogenen Reaktion weiter zerfällt oder durch Kondensation in Dipenten, bzw. dessen Abbauprodukte übergeht.

Über die Adsorption und Diffusion von Gasen durch Kautschuk wurden Versuche von Payen[2]), Graham[3]), Aronstein und Sirks[4]), Leo Grumnach[5]), Reychler[6]), Zulkowsky[7]) und Ditmar[8]) gemacht.

Eine Kautschuksynthese, welche praktischen Wert hat, gelang bis heute noch nicht. Theoretische Versuche hingegen führten G. Bouchardat[9]) aus Isopren, Tilden, Wallach und Harries[10]) aus Myrcen aus. Die Synthese von Bouchardat wurde von Arthur Heinemann[11]) zu einem Patentverfahren benützt. Während des Druckes führte Harries eine Kautschuksynthese aus Isopren aus[12]).

Vulkanisation des Kautschuks: Mischt man gewaschenen und getrockneten Rohkautschuk innig mit Schwefel und erhitzt ihn in einem Druckkessel (Charles Goodyear, 1839) oder behandelt man denselben mit einer verdünnten Lösung von Schwefelchlorür (Alexander Parkes, 1846), so geht das Kolloid in einen pektisierten Zustand über; man nennt diesen Vorgang „Vulkanisation". Die Behandlung mit Schwefel bezeichnet man als „Heißvulkanisation", die mit Schwefelchlorür als „Kaltvulkanisation". Eine verzögernde oder beschleunigende Rolle bei der Vulkanisation spielen die Zusätze, welche man dem Gummi neben Schwefel beimischt. Die Arbeiten von Henriques[13]), Weber[14]), Harries[15]) und Hübener[16]) erklären die Vorgänge der Vulkanisation. Ditmar faßt diese Arbeiten in einer neuen Vulkanisationstheorie zusammen. Die wesentlichsten Punkte als Grundlage zu dieser Theorie sind folgende:

1. Nach der Harriesschen Kautschuk-Strukturformel sind im Kautschukmolekül mit Sicherheit 2 Doppelverbindungen und eine kettenförmige lose Anordnung von Achterringen nachgewiesen.

2. Der Kautschukkohlenwasserstoff verbindet sich mit Schwefel ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff (Additionsprozeß): $(C_{10}H_{16})n + S_x = (C_{10}H_{16})nS_x$. (Sonst müßten auf 100 kg Kautschuk 18 000 l H_2S entstehen.)

3. Der Vulkanisationsprozeß besteht in der Bildung einer kontinuierlichen Reihe von Additionsprodukten von Schwefel und Kautschuk. Die obere Grenze dieser Reihe wird durch den Körper $(C_{10}H_{16}S_2)_{10}$, die untere sehr wahrscheinlich durch den Körper $(C_{10}H_{16})_{10}S$ repräsentiert. Physikalisch ist diese Serie charakterisiert durch die Abnahme der Dehnbarkeit und Zunahme der Festigkeit von den niederen zu den höheren Gliedern der Reihe. Welches Glied dieser Reihe in jedem einzelnen Falle entsteht (Vulkanisationsgrad), hängt von der Temperatur, der Dauer der Vulkanisation, der physikalischen Beschaffenheit des Rohkautschuks und der angewandten Schwefelmenge ab[17]).

1) C. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3260, 3266 [1902].

2) Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **72**, 148.

3) Graham, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 1; Phil. Trans. **399** [1866]; Poggendorffs Annalen **129**, 548.

4) Aronstein u. Sirks, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 280.

5) Leo Grumnach, Physikal. Zeitschr. **6**, 795—800; Berlin—Meran [1905]; Gummi-Ztg. **20**, Nr. 29, 711; Versuche über die Diffusion von Kohlensäure durch Kautschuk. Physikal. Zeitschr. **23** [1905].

6) Reychler, Über die sogenannte Diffusion gewisser Gase durch eine Kautschukmembran. Auszug aus der durch die königl. Gesellschaft für Medizin u. Naturwissenschaften herausgegebenen Zeitschrift. Brüssel 1893, Nr. 28, 15. Juli.

7) Zulkowsky, Denkschrift. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft [1872].

8) Rudolf Ditmar, The Absorption of Gases by Rubber Tubing. India Rubber Journal [1907].

9) G. Bouchardat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc., p. 1117 [1879].

10) Harries, Berliner Berichte **35**, 3256 [1902].

11) Arthur Heinemann, Engl. Patent No. 21772 [1907], erteilt am 1. Oktober 1908.

12) Österr. Chem.-Ztg. **13**, Nr. 9, 107 ff. [1910].

13) Henriques, Chem.-Ztg. 707 [1893].

14) Weber, Grundzüge einer Theorie der Kautschuk-Vulkanisation. Berlin.

15) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2708 [1904]; **38**, 1195 [1905].

16) Hübener, Chem.-Ztg. **33**, 144—145, 155—157, 648—649, 662—663 [1909].

17) Gerhard Hübener, Über hartvulkanisierten Kautschuk. Gummi-Ztg. **24**, 213—214 [1909].

4. Bei der Behandlung des Kautschuks mit einem Überschuß von Schwefelchlorür entsteht nach Weber ein Körper von der empirischen Formel $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)x$, wobei x wahrscheinlich 10 ist. Die höchste Vulkanisationsmöglichkeit entspricht auch bei der Kaltvulkanisation der Formel $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)_{10}$, während die niedrigste Stufe durch die Formel $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$ ausgedrückt ist, bei der kein freier Kautschuk mehr vorhanden ist.

5. Vulkanisierter Kautschuk zeigt die größte Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien und gegen Quellungsmittel; er gibt keine Polymerisationserscheinungen mehr wie der Rohkautschuk und besitzt auch ein größeres Temperaturintervall für seine Elastizität.

6. Das Nitrosit und Bromid des vulkanisierten Kautschuks enthält wechselnde Mengen von Schwefel (gebunden), je nach der Menge des vorhandenen gebundenen Schwefels im Ausgangsprodukt. Durch längeres Liegen und durch Ruhe verändert sich der vulkanisierte Kautschuk in seinen „physikalischen" Eigenschaften; er wird schon einige Tage nach der Vulkanisation strammer und zeigt größere Reißfestigkeit.

Nach Thiele[1]) und nach Harries dürften Verbindungen existieren, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch Partialvalenzen ungesättigter Komplexe aufrecht erhalten wird. Solche Verbindungen müssen sich verhalten wie gesättigte, müssen aber leicht wieder in ungesättigte Moleküle zerfallen. In der später angeführten Kautschukformel ist diese merkwürdige Bindungsart durch Punkte angedeutet. In dieser sonderbaren Bindungsform liegt auch der kolloide Charakter des Kautschuks. Die Schwefeladdition läßt sich in allen ihren Phasen in der Weise erklären, daß durch den Eintritt des Schwefels an Stelle der doppelten Bindung ein festerer Zusammenschluß der beiden Reste des Moleküls erfolgt. (Siehe die Formelbilder.)

Aus dem gleichzeitigen großen Ringschluß der 10 Dimethyloctadiene erklärt sich auch die große Beständigkeit des vulkanisierten Kautschuks, welche bei geringerem Schwefelgehalt abnimmt. Während der Schwefel bei der Heißvulkanisation 2wertig ist, scheint er bei der Kaltvulkanisation mit Schwefelchlorür 4wertig zu sein und sich auch gegenseitig abzubinden.

7. Aus den Hübenerschen Untersuchungen über Kautschukbestimmungen in heißvulkanisierten Weichgummiwaren und aus anderen Bromkautschukbestimmungen von vulkanisiertem Gummi (welche trotz des Harriesschen Nachweises der Ungenauigkeit der Brommethode einwandsfrei sind, da Hübener stets Rohgummi und vulkanisierten Gummi in den Bromverbindungen vergleicht) geht hervor, daß die Kautschukverbindung im heißvulkanisierten Gummi aus einem Gemisch von Zweifachschwefelkautschukmolekülen (I), Einfachschwefelkautschukmolekülen (II), Kautschukmolekülen (III) und S-Atomen bestehen. Durch Behandeln mit Bromwasser werden diese übergeführt in ein Gemisch aus Schwefelkautschukmolekülen (I), Bromschwefelkautschukmolekülen (IV), Tetrabromkautschukmolekülen (V) und Schwefelsäuremolekülen.

```
        CH2—CH2                          CH2—CH2
                                        /       \
CH3—C         CH               CH3—C          CH
    | >S   S< |                    | >S       ||
   HC          C—CH3              HC          C—CH3
              /                      \       /
        CH2—CH2        ,             CH2—CH2        ,
           I                            II

        CH2—CH2                          CH2—CH2
       /       \                        /       \
CH3—C          CH              CH3—C      Br—CH
    ||          ||                 | >S       |
   HC          C—CH3              HC      Br—C—CH3
     \        /                      \       /
      CH2—CH2          ,              CH2—CH2       ,
         III                             IV

             CH2 - - CH2
            /         \
     CH3—C—Br   Br—CH
          |          |
         HC—Br  Br—C—CH3
           \        /
           CH2      CH2
                 V
```

[1]) Thiele, Annalen d. Chemie **306**, 92 [1899].

1. Vulkanisationsminimum für Schwefel $(C_{10}H_{16})_{10}S$ (nach Hübener):

```
   CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
   |                |                |                |                |
...C—CH2—CH2—CH     C—CH2—CH2—CH    ·C—CH2—CH2—CH     C—CH2—CH2—CH··  ·C—CH2—CH2—CH ....
   ||        ||     ||        ||     ||        ||     ||        ||     ||        ||
 ··CH  CH2  CH2-C ··CH  CH2- CH2 C ··CH  CH2--CH2 C· ··CH  CH2··CH2 C ··CH—CH2-CH2  C ··
             |                |                |                |                |
             CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
   CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
   |                |                |                |                |
 ··C—CH2—CH2—CH· ···C—CH2—CH2—CH·····C—CH2—CH2—CH·····C—CH2—CH2—CH··  C—CH2—CH2—CH
   ||        ||     ||        ||     ||        ||   S/ |        ||     ||        ||
···CH—CH2  CH2 C ···CH· CH2--CH2—C··  ···CH  CH2  CH2—C ··\CH  CH2  CH2—C· ···CH  CH2  CH2  C......
             |                |                |                |                |
             CH3              CH3              CH3              CH2              CH3
```

2. Theoretisches Vulkanisationsmaximum für Schwefel $(C_{10}H_{16}S_2)_{10}$ (nach Weber):

```
   CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
   |                |                |                |                |
...C—CH2—CH2—CH    ·C—CH2—CH2—CH  ···C—CH2—CH2—CH·····C—CH2—CH2—CH   ··C—CH2—CH2—CH ···
   |>S        S<|    >S        S<|   |>S        S<|   |>S        S<    >S        S
   CH—CH2 ·CH2  C ···CH ·CH2  CH2 C····CH  CH2- CH2—C ··CH··CH2  CH2 C····CH  CH2  CH2  C
                |                |                |                |                |
                CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
   CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
   |                |                |                |                |
 ··C—CH2—CH2—CH     C—CH2—CH2—CH·····C—CH2—CH2—CH     C—CH2—CH2—CH·····C—CH2—CH2—CH ···
   |>S        S<    |>S        S<    |>S        S<    |>S        S<|    >S        S<|
···CH  CH2  CH2—C·······CH  CH2  CH2—C·  ····CH  CH2- CH2—C······CH—CH2 ·CH2  C······CH  CH2--CH2  C
                |                |                |                |                |
                CH3              CH3              CH3              CH3              CH3
```

3. Vulkanisationsminimum für Schwefelchlorür $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$ (nach Weber-Ditmar):

```
     CH3                 CH3
     |                   |
.... C—CH2—CH2—CH ··   ··C—CH2—CH2—CH.........
     |           \SCl    |           ||
     |          |/SCl    |           ||
.....CH  CH2—CH2—C ..........CH· CH2· CH2—C ..........
                 |                       |
                 CH3                     CH3
```

Theoretisches Vulkanisationsmaximum für Schwefelchlorür $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)_{10}$ (nach Weber-Ditmar):

```
       CH3                 CH3
       |                   |
 .... ·C—CH2—CH2—CH        C—CH2—CH2—CH....... ·
   SCl/||         |\SCl ClS           |\SCl
   SCl||          |/SCl ClS\          |/SCl
.........CH -CH2 -CH2  C ····  · CH  CH2· CH2  C ··   ·
                       |                       |
                       CH3                     CH3
```

Während des Druckes hat die Vulkanisationstheorie fundamentale Umwälzungen durch Ostwald, Hinrichsen und Kindscher erfahren. Da eine vollständige Umarbeitung dieser Kapitel zurzeit nicht mehr möglich ist, so sei hier bloß auf die beiden Arbeiten: Wolfgang Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks, I. Zur Theorie der Vulkanisation (Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide 6, Heft 3 [1910]) und F. Willy Hinrichsen u. Erich Kindscher, Zur Theorie der Kaltvulkanisation des Kautschuks (Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide 6, Heft 4 [1910]) hingewiesen.

Reinkautschuk: Die Reindarstellung des Kautschukkohlenwasserstoffes geschieht nach den Methoden von Faraday, Payen, Adriani[1]) und Harries[2]), welche darin bestehen, daß man den Rohkautschuk in irgendeinem Lösungsmittel auflöst und hernach mit Alkohol fällt. Der Reinkautschukkohlenwasserstoff stellt ein weißes, kaum elastisches Produkt vor, welches optisch inaktiv ist und ein 1,5-Dimethylzyklooctadien $C_{10}H_{16}$ darstellt, 88,23% C, 11,77% H. Reinkautschuk kann nach Harries als ein Umwandlungsprodukt der Zuckerarten angesehen werden. Wahrscheinlich werden die Pentosen zu dem Rest C_5H_8 reduziert und dieser kondensiert sich im statu nascendi zum Komplex $(C_{10}H_{16})x$. Harries glaubt, daß sämtliche Terpenkörper ihre Entstehung aus den Zuckerarten als Reduktionsprodukte dem Pentadienyl verdanken, wobei die Kautschukkohlenwasserstoffe vielleicht Zwischenglieder und die Terpenkörper Sprengungsstücke der ersteren sind. Spence wies nach, daß der Reinkautschuk ein Reservenährstoff ist, welchen die Pflanze zur Zeit der Not abbaut.

Zur Herstellung der Kautschukderivate ist die Darstellung von Reinkautschuk frei von Eiweißkörpern unerläßlich. Die wichtigsten Kautschukderivate sind folgende:

Chlorkautschuk $C_{10}H_{14}Cl_8(C_{10}H_{16} + Cl_{10} = C_{10}H_{14}Cl_8 + 2\,HCl)$ ein weißes Pulver. (?)

Tetrabromkautschuk $C_{10}H_{16}Br_4$.

```
         CH2 —— CH2
        /          \
CH3 — C — Br   Br — CH
      |             |
     HC — Br   Br — C — CH3
        \          /
         CH2 —— CH2
```

Mol.-Gewicht 455,68; 26,33% C, 3,51% H, 70,16% Br. Entsteht durch Addition von Brom an Kautschuk in einer Lösung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Gefunden von Gladstone und Hibbert, von Weber[3]) genauer untersucht. Das durch Eindampfen gewonnene Produkt verliert leicht HBr, das durch Fällung mit Äther oder Alkohol erhaltene ist beständig und läßt sich bei 40° C ohne Zersetzung trocknen. Zersetzungspunkt 50—60° C. Tetrabromkautschuk ist sehr beständig gegen kochende alkoholische Natronlauge, starke Mineralsäuren und Chromsäuren. Es ist ein hellgelber Körper, löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Pyridin, Chinolin und Piperidin. Unlöslich in Äther, Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff.

Jodkautschuk $C_{20}H_{32}J_6$. (?)

Kautschukozonid[4]) $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $(C_{10}H_{16}O_6)_3$.

```
CH3 — C — CH2 — CH2 — CH
     O/|               |\O
   O<  |               |  >O
     \O|               | O/
       \                /
       CH — CH2 — CH2 — C — CH3
```

Mol.-Gewicht berechnet 232, gefunden 227, 224,5 und 246,8; 51,72% C, 6,89% H, 41,37% O. Entsteht durch Behandeln einer Kautschukchloroformlösung mit Ozon. Glasige Masse, verpufft auf Platinblech, gibt mit H_2O gekocht starke Wasserstoffsuperoxydreaktion. Wirkt auf die photographische Platte. Löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther. Durch Zerlegung des Ozonides mit H_2O entsteht Lävulinaldehydperoxyd, bzw. Lävulinaldehyd und Lävulinsäure:

[1]) Adriani, Gummi-Ztg. **18**, 585.

[2]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 3261 [1902].

[3]) Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 779—796 [1900].

[4]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2708 [1904]; **38**, 1195 [1905]. — C. Harries u. O. K. Gottlob, Gummi-Ztg. **22**, 305ff.

Kautschuk (1, 5-Dimethyl-cyclo-octadien)

$$\left[\begin{array}{l} CH_3-C-CH_2-CH_2-CH \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \quad HC-CH_2-CH_2-C-CH_3 \end{array}\right]_x$$

↓ Ozon

Kautschukozonid

$$\begin{array}{cccc} CH_3-C & CH_2 & CH_2 & CH \\ O & & & O \\ O & & & O \\ O & & & O \\ & CH-CH_2-CH_2-C-CH_3 & & \end{array}$$

↓ Spaltung

↓ Lävulinaldehyd-peroxyd	↓ Lävulinaldehyd
$\left[\begin{array}{l} O=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=O \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ O \text{ ---------------------- } O \end{array}\right]_x$	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CHO$ ↓ mit H_2O gekocht Lävulinsäure $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$

Kautschuksalpetersäurederivat[1]) $C_{10}H_{12}N_2O_6$. Konstitutionsformel nicht sicher. 46,87% C, 4,68% H, 10,93% N. Mol.-Gewicht 250—261. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kautschuk. Explosiver gelber Körper. Zersetzungspunkt 142—143°. Löslich in Essigester, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Eisessig, Aceton und Chinolin. Unlöslich in Äther, Wasser, Chloroform, Petroläther, Alkohol und Benzol.

Kautschuknitrosat[2]) $C_{10}H_{16}(NO_2)_2$. Konstitutionsformel unbekannt. 52,6% C, 7,0% H, 12,71% N. Harries stellte das Nitrosat durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Parakautschuk und darauffolgender sofortiger Isolierung des Körpers dar. Sandiges gelbes Pulver. Zersetzungspunkt 90°. Löslich in Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin. Unlöslich in Essigester, Aceton, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Kautschuknitrosite[3]) $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$ und $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$. Je nach den Versuchsbedingungen erhielt Harries durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure in eine Kautschukbenzolquellung verschiedene Nitrosite:

Nitrosit a $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$. Konstitutionsformel unbekannt. 56,60% C, 7,55% H, 13,21% N. Es entsteht bei absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit als grünes Pulver. Molekulargröße unbekannt. Zersetzungspunkt 80—100°. Löslich in Pyridin und Anilin, unlöslich in Essigester, Aceton, Alkohol und Äther.

Nitrosit b $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$. 41,52% C, 5,23% H, 14,53% N. Mol.-Gewicht 578. Zersetzungspunkt 158—162°. Entsteht bei durchgreifender Behandlung mit salpetriger Säure durch mehrere Tage bei Gegenwart von Feuchtigkeit; goldgelbe Masse, reduziert Fehlingsche Lösung. Löslich in Essigester, unlöslich in abs. Äther.

Kautschukharze. Harries[4]) isolierte aus dem Latex 15jähriger Bäume von Ficus elastica und Ficus magnolooides Borci neben Kautschuk albanartige gut krystallisierende Körper. Aus Ficus magnol. Borci erhielt er das Harz $(C_{10}H_{16}O)_3$. Mol.-Gewicht berechnet 456, gefunden 446,2. 78,94% C, 10,53% H. Schmilzt bei 115°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Aus Ficus elastica isolierte Harries das Harz $(C_{10}H_{16}O)_2$. Mol.-Gewicht berechnet 304, gefunden 337,5. 78,94% C, 10,53% H. Schmilzt bei 195°. Leicht löslich in Methylalkohol.

---

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1401 [1902]. — C. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3265 [1902]. — Berniard, Journ. of Science and the Arts **21**, 19. — Hare, Amer. Journ. (Silliman) **24**, 247. — Trommsdorff, Crells chem. Annalen Teil I, 17 [1792]. — Schwanert, Annalen d. Chemie **128**, 123. — Kachler, Sitzungsber. d. Wiener Akad., 12. Juli 1877. — Rudolf Ditmar, Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen cyclischen Kohlenwasserstoff. Sitzungsber. d. Wiener Akad., mathem.-naturw. Klasse, **113**, Abt. IIb, Januar 1904.

[2]) Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1949 [1902].

[3]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3265 [1902].

[4]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3842—3848 [1904]; Chem. Centralblatt **2**, 1612 [1904].

Aus dem Mikindanikautschuk aus Deutsch-Ostafrika erhielten A. Tschirch und O. Müller[1]) α-Danialban, $C_6H_{12}O$, Sphärite aus Alkohol. Schmelzp. 178°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton; unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Aceton. Ist wenig beständig, zeigte nach einigen Wochen keinen Schmelzpunkt mehr, sondern zersetzte sich unter Bräunung bei 230°. — β-Danialban $C_{30}H_{48}O$. Blättchen. Schmelzp. 149°. Unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Aceton, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge lieferte weder das α- noch das β-Danialban Zimtsäure zum Unterschiede gegen die Albane aus Guttapercha. In ihren Reaktionen ähneln die Danialbane sehr dem Phytosterin. Lyman M. Bourne[2]) bestimmte in zahlreichen Rohgummis den Harzgehalt. Über die Eigenschaften und Reaktionen einiger Kautschukharze berichtet A. Wagner[3]). F. Eduardoff[4]) studierte die Einwirkung von Jod und Brom auf Kautschukharze, speziell aus dem Latex des Ficus Holstii und einer anderen Ficusart. Jod wirkt auf das Harz von Ficus Holstii zersetzend ein. Klassert[5]) gibt an, daß sich die Kautschukharze in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösen, in der Kälte lösen sich größere Mengen in Chloroform und CCl_4. Die Jodzahl ist 28, Säurezahl 0, Verseifungszahl 10. Von größerer Wichtigkeit als alle diese Arbeiten sind die Untersuchungen von Spence[6]) an einem Gummi von Ficus Vogelii, welcher 35% Harz enthält. Das Harz besteht aus 2 Krystallarten und zwar aus rhomboedrischen und warzenförmigen Nädelchen. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol erhielt Spence ein Harz von der Formel $C_{16}H_{26}O$. 81,96% C, 11,02% H. Mol.-Gewicht 438. Schmelzp. 201—205°. Konstitutionsformel $C_{30}H_{48}(OCH_2)_2$. Die Verwandtschaft mit der Klasse der Terpene ist hiernach eine ausgesprochene und das Harz ist als Dimethylester eines Oxypolyterpens aufzufassen. Die zweite Fraktion hat den Schmelzp. 154°. Mol.-Gewicht unbekannt. 82,00% C, 11,19% H. Jedenfalls ist dieser Harzkörper isomer mit dem früheren. Spence ist der Anschauung, daß die Kautschukharze als Zwischenreduktionsprodukte der zuckerähnlichen Substanzen in der Pflanze betrachtet werden können.

Während des Druckes erschien eine sehr wichtige Arbeit von Hinrichsen u. Marcusson, Zur Kenntnis der Kautschukharze (Zeitschr. f. angew. Chemie 23, Heft 2, 49ff. [1910]), welche ich nicht weiter an dieser Stelle ausführen kann.

Pflanzeneiweiß im Kautschuk. Über das Pflanzeneiweiß in den Kautschukmilchsäften existieren ältere Studien von J. R. Green[7]) und T. M. Blossem[8]). Eingehender mit dieser Frage beschäftigte sich Spence[9]); er bezeichnet den chloroformunlöslichen Bestandteil des Rohkautschuks als Pflanzeneiweiß. Dieses gibt die Xanthoproteinreaktion nach Fourcroy und Vauquelin, durch Millons Reagens erhält man nur in einem Falle die für Protein charakteristische Färbung, sonst nicht. Das in den meisten Parakautschuksorten enthaltene Protein gehört daher eher in die Klasse der Tyrosine oder der Oxyphenylradikale. An einer Reihe von Proben bestimmte Spence im unlöslichen Teile den Stickstoffgehalt, wobei er 1,74, 1,90, 2,50, 2,60, 3,50, 4 und 4,20 Stickstoff fand. Spence ist der Ansicht, daß diese Proteinsubstanzen eine wesentliche Funktion der Kautschukeigenschaften darstellen. Die Beobachtung von Tschirch und Stevens, daß im Gummi oxydierende Enzyme vorhanden sind, wurde von Spence bestätigt, welcher das Dunkelwerden des Rohkautschuks auf solche Enzyme zurückführt. Er dialysierte das wässerige Parakautschukextrakt 24 Stunden lang und untersuchte je 10 ccm dieses Extraktes mit verschiedenen Reagenzien:

[1]) A. Tschirch u. O. Müller, Archiv d. Pharmazie **243**, 141—146, 13/4. [25/3].; Bern. Pharm. Inst. d. Univ.

[2]) Lyman M. Bourne, India Rubber World, Dezember 1906; Gummi-Ztg. **21**, 425, 467.

[3]) A. Wagner, Gummi-Ztg. **21**, 498.

[4]) F. Eduardoff, Gummi-Ztg. **21**, 635ff.

[5]) Klassert, Pharmaz. Centralhalle **50**, 282; Chem. Centralbl. **1**, 1915 [1909].

[6]) D. Spence, Über die chemische Beschaffenheit der Albane im Gummi von Ficus Vogelii. Liverpool University, Institute of commercial Research in the Tropics.

[7]) J. R. Green, Vorkommen von Eiweißkörpern in Milchsäften, Proc. Roy. Soc. London **40**, 82; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1886**, 1803.

[8]) T. M. Blossem, Monit. scient. **1871**, 892.

[9]) D. Spence, On the distribution of the protein in Para Rubber and its relation to Webers insoluble oxygen-addition compound of India Rubber, Quarterly Journal of the Institute of commercial Research in the Tropics, Liverpool University, und The India Rubber Journal **34**, 766; **35**, 23; On the presence of oxydases in India-Rubber, with a theory in regard to their function in the latex, Bio-Chemical-Journal **3**, 165ff.

Reagens	10 ccm Extrakt gekocht mit H_2O_2	10 ccm Extrakt ohne H_2O_2	10 ccm Extrakt mit H_2O_2
1. Guajactinktur . .	reinweiß	reinweiß unverändert	tiefblau in 5 Minuten
2. p-Phenylendiamin	farblos	farblos	tiefbraunrot
3. o-Phenylendiamin	schwachgelb	farblos	gelb, schließlich rot
4. α-Naphthol . . .	farblos	farblos nach 2 Stunden	deutlich braun
5. Phenolphthalein .	schwachrosa	farblos nach 2 Stunden	tiefrosa
6. Hydrochinon . .	farblos	farblos nach 2 Stunden	intensiv weinrot
7. Amidol	schwachrosa	schwachrosa	tiefkirschrot
8. Pyrogallol	unverändert in 24 Stunden	unverändert	gelbe Lösung und brauner Niederschlag
9. Indophenol Mixt.	schwach gefärbt	unverändert	tiefviolett
10. Tyrosin	unverändert	unverändert	unverändert.

20 ccm des Extraktes machen in einem Eudiometerrohre über Quecksilber in wenigen Stunden aus Wasserstoffsuperoxyd 12 ccm Sauerstoff frei. Spence isolierte die Oxydase, welche nicht gegen Millons Reagens reagierte und auch nicht die Biuretreaktion gab. Die Peroxydase ist bloß bei Gegenwart eines Peroxyds aktiv. Im frischen Latex von Funtumia elastica erhielt Spence eine Oxygenase und eine Peroxydase. Die aus dem Latex erhaltene Oxydase stellt einen dunkelbraunen, schwer in Wasser löslichen, öligen Körper vor.

Zuckerarten im Kautschuk. Aimé Girard[1]) isolierte aus dem Latex, welcher von einem Block-Gabon-Kautschuk eingeschlossen war, den **Dambonit** (Dimethyl-i-Inosit) $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 + 3\,H_2O$. Den gleichen Körper erhielt er aus dem Latex von asiatischen Lianen und Weber[2]) aus der kautschukfreien Milch von Castilloa elastica. Dambonit gibt mit Jodwasserstoffsäure auf 110° C erhitzt Jodmethyl und Dambose $C_6H_{12}O_6$. Dambonit krystallisiert in Prismen, ist optisch inaktiv, gärt und reduziert nicht, ist sublimierbar und schmilzt bei 195° C. Aimé Girard[3]) isolierte aus dem Latex von Borneo- und Madagaskarkautschuk noch Bornesit (Monomethyläther des Inosits) C_6H_{11}—(CH_3)—O_6. Bornesit krystallisiert in durchscheinenden rhombischen Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in abs. Alkohol. Schmilzt bei 175°, sublimiert bei 205° C unter beginnender Zersetzung, gärt nicht, reduziert Kupferlösung nicht, wohl aber nach schwachem Ansäuern beim Kochen. Mit Jodwasserstoff gibt er beim Destillieren Methyljodür und Dambose, er dreht im Gegensatz zu Dambonit und zur Dambose das polarisierte Licht nach rechts (Natriumlicht für eine Länge von 10 cm Lösung um 32°). Die Girardsche Arbeit bestätigen E. R. Flint und Tollens[4]). Aus Kautschuk von Madagaskar schied Girard[5]) Matezit $C_9H_{17}O_9$—CH_3 aus. Aus dem Matezit entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoff Matezo-Dambose $C_9H_{18}O_9$. Der Schmelzpunkt des Matezit liegt bei 181° C. Matezo-Dambose wie Matezit drehen beide gleich stark rechts $[\alpha]_D = +64{,}7$—$65°$.

Guttapercha.

Definition: Rohguttapercha ist ein Gemenge von Getah-Gutta $C_{10}H_{16}$ (der eigentliche Guttaperchakohlenwasserstoff), Guttaperchaharzen, Pflanzeneiweiß, anorganischen und organischen Verunreinigungen und Wasser. Nach Harries[6]) ist die Getah-Gutta stereoisomer mit dem Kautschukkohlenwasserstoff; diese Stereoisomerie ist so zu erklären, daß sich die einzelnen Dimethylcyclooctadiene nicht nur in verschiedener Anzahl, sondern auch in verschiedener Weise zu dem großen Komplex zusammensetzen.

Vorkommen:[7]) Guttapercha findet sich fein verteilt hauptsächlich im Milchsafte einiger zur Familie der Sapotaceen, Asclepiadeen, Apocyneen und Euphorbiaceen gehörenden Bäumen

[1]) Aimé Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **67**, 820—872; Zeitschr. f. Chemie von Beilstein **1869**, 66; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1873**, 834; Handbuch der Kohlehydrate von B. Tollens, 2. Aufl., **1**, 263, Breslau 1898; **2**, 294 [1895]; Chem. Centralbl., 53 [1872].

[2]) Weber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 3110 [1903].

[3]) Aimé Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 995; Zeitschr. f. Chemie **1871**, 335.

[4]) E. R. Flint u. Tollens, Annalen d. Chemie **272**, 289 [1893]; Inaug.-Diss. von E. R. Flint, Göttingen 1892, 2. u. 3. Teil.

[5]) Aimé Girard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 46, 84; Chem. Centralbl. **1**, 424 [1890]. — Dr. B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, 2. Aufl., Breslau, **1**, 263 [1898].

[6]) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, Nr. 16, 3985—3989.

[7]) Franz Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata. Leipzig 1899, S. 162—167.

vor. Zur Familie der Sapotaceen gehören: Palaquium gutta (Syn.: Isonandra gutta, Dichopsis gutta), Palaquium oblongifolium, Borneense, Treubii vrieseanum, Dichopsis collophylla, Palaquium Selendit, Njatoh, Pistulatum, Dichopsis elliptica, Palaquium Kransiana, Payena Lerii, Payena macrophylla, Bassia Parkii. Unter die Familie der Asclepiadeen sind zu rechnen: Cynanchum vincinale, gigantea, Asclepias acida; zur Familie der Apocyneen: Alstonia scolaris und zur Familie der Euphorbiaceen: Euphorbia cattimando, nereifolia, tortillis, tirucalli, Macaranga tormentosa, Pedilanthus tisthymaloides.

Gewinnung der Rohguttapercha:[1]) Diese geschieht entweder auf mechanischem Wege am Guttaperchabaume selbst, oder aber nach dem Trocknen und Zerkleinern der Guttaperchapflanzenteile durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Toluol, Petroläther usw. (Methode Dieudonné-Rigole, engl. Pat. vom 3. März 1892, Methode Eugen Sérullas, engl. Pat. vom 14. Juni 1892, Methode E. Obach, engl. Pat. vom 28. August 1896). Eine andere Gewinnungsart besteht in der Behandlung der Blätter und Holzteile der Guttaperchapflanzen mit Ätzalkalien oder normalen Alkalicarbonaten bei 5 Atmosphären Druck. Die direkte Koagulation des Milchsaftes auf chemischem oder mechanischem Wege oder durch Eindunsten an der Sonne, wie beim Kautschuk, wird bei Guttapercha selten angewandt, da der Milchsaft zu dick ist:

Eigenschaften der Rohguttapercha: Rohguttapercha ist löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Harzöl und Petroläther; das spezifische Gewicht variiert zwischen 0,960 und 0,999. Sie ist holzartig und leicht schneidbar; bis 25° C ist sie lederartig, zähe, biegsam, wenig elastisch, bei 45° C teigig, zähe, bei 62—65° C weich, geschmeidig, formbar, über 100° C klebrig, bei 150° C schmilzt sie zu einer dünnen Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen bräunt. Bei der trocknen Destillation der Rohguttapercha erhält man ähnliche Zerfallsprodukte wie beim Kautschuk, z. B. Isopren, Heven usw. Guttapercha wird durch Reiben negativ elektrisch und ist als schlechter Leiter von Wärme und Elektrizität ein gutes Isolationsmittel. Bei Einwirkung von Licht und Luft[2]) tritt starke Oxydation ein, wobei die Rohguttapercha bröcklig wird. Unter Wasser, besonders Seewasser, ist sie ungeheuer dauerhaft und haltbar. Die Untersuchungen über Rohguttapercha bewegten sich hauptsächlich in physikalischer Richtung entsprechend ihrer Verwendung für Kabel und Isolierzwecke; in chemischer Beziehung wurde wenig Einwandfreies gearbeitet. Die älteren Arbeiten sind unverläßlich, weil man in den seltensten Fällen vom reinen Guttakohlenwasserstoff ausging[3]). Sorgfältige Untersuchungen stammen erst von Tschirch und seinen Schülern[4]). Dieser bediente sich der früheren Bezeichnungen: Gutta, Alban, Albanan und Fluavil, benützt sie aber bloß als Gruppenbezeichnungen und führte damit eine neue Terminologie ein. Albane sind löslich in siedendem Alkohol, Fluavile in kaltem, Albanane unlöslich in Alkohol. Tschirch unterscheidet die einzelnen Körper der gleichen Gruppe als α, β, γ usw. Das Harz mit höchstem Schmelzpunkt wird mit α, das mit nächstniedrigerem mit β usw. bezeichnet. Da die verschiedenen Rohgutta-

[1]) Dr. Eugen Obach, Die Guttapercha. Berlin 1899.

[2]) Dr. Eugen Obach, Die Guttapercha, S. 90—92. Berlin 1899.

[3]) Faraday, Poggendorffs Annalen **74**, 158. — Riess, Poggendorffs Annalen **91**, 489; Dinglers Polytechn. Journ. **130**, 132. — Page, Dinglers Polytechn. Journ. **120**, 160. — Mouat, Jahresber. d. Chemie, **1847/48** 744; Amer. Journ. sc. and arts **6**, 246 [1848]. — G. G. Scott, Journ. agric. and hortic. Soc. India **2**, 104 [1843]. —Solly, Journ. agric. and hortic. Soc. India **3**, 147 [1844]. — Maclagan, Pharmakol. Journ. [1845]; **5**, 510 [1846]. — Kent, Edinb. New. Philos. Journ. **39**, 238 [1845]. — Soubeiran, Journ. pharm. **11**, 17 [1848]; Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 743. — Douglas-Maclagan, Journ. f. prakt. Chemie **78**, 277 [1859]. — Adriani, Verhandl. over de Guttapercha en Caoutchouc. Utrecht 1850; Jahresber. d. Chemie **1850**, 520. — Arppe, Journ. f. prakt. Chemie **53**, 171 [1851]; Oefvers af kongl. Vetensk. Ak. Förhandl. **7**, 77 [1850]. — Payen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **35**, 109 [1852]; Jahresber. d. Chemie **1852**, 644; **1859**, 519; Journ. f. prakt. Chemie **57**, 152 [1852]. — F. H. von Baumhauer, Journ. f. prakt. Chemie **78**, 277 [1859]; Jahresber. d. Chemie **1859**, 518. — A. C. Oudemans, Rep. chim. appl. **1**, 455; Jahresber. d. Chemie [**1859**], 517. — Williams, Journ. f. prakt. Chemie **83**, 188. — A. W. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharm. **115**, 297. — Miller, Journ. f. prakt. Chemie **47**, 380; Journ. Chem. Soc., 2. Ser. **3**, 273; Jahresber. über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmazie u. Toxikologie **1866**, 62. — Geiseler, Archiv d. Pharmazie, 2. Reihe **83**, 9 [1855]. — Schwerdtfeger, Archiv d. Pharmazie **1854**, 49. — Böttger, Buchners Repertorium f. Pharmazie **24**, 58 [1875]. — H. W. Preece, Chem.-Ztg. **17**, 279 [1870]. — Heckel u. Schlagdenhauffen, Chem.-Ztg. **104**, 1891 [1885]. — Österle, Tschirch u. Österle, Studien über die Guttapercha, Archiv d. Pharmazie **1892**, 653; s. auch Diss. Österles, Bern 1892.

[4]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte. Historisch-kritische und experimentelle in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen. Zweite stark erweiterte Auflage, Leipzig 1906, **1**, 893—956.

perchasorten verschiedene Albane, Fluavile usw. enthalten, unterscheidet sie Tschirch durch ein Präfix, welches die Herkunft bezeichnet, z. B. spricht er von einem Guin-Alban, wenn dieses aus Guineaguttapercha, von einem Sum-Alban, wenn es aus Sumatraguttapercha gewonnen wurde. Das Alban beeinträchtigt die guten Eigenschaften der Guttapercha nicht. Fluavil hingegen setzt den Wert der Guttapercha herab.

Gegen Schwefelchlorür und gegen Schwefel verhält sich die Guttapercha ähnlich wie der Kautschuk. Halogenderivate der Guttapercha wurden von Caspari[1]) dargestellt, sie sind aber nicht einwandfrei.

Darstellung des reinen Guttakohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$: Die Reindarstellung des Guttakohlenwasserstoffes geschieht ebenso wie beim Kautschuk, nur ist oftmals wiederholtes Umfällen notwendig, da der Guttakohlenwasserstoff beim Ausfällen Harze mit niederreißt. Die Reingutta hat die Formel $C_{10}H_{16}$. Konstitutionsformel unbekannt. Gefunden 88,12% C, 11,76% H, Mol.-Gewicht unbekannt. Sie bildet ein lockeres, rein weißes, amorphes Pulver, weich wie Wachs, Schmelzp. 53° C; sie wird bei 160° dünnflüssig, ist löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl, fetten und ätherischen Ölen.

Von einwandfreien Derivaten ist bloß das Nitrosit der Guttapercha zu erwähnen.

Nitrosit der Guttapercha[2]) $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, Konstitutionsformel unbekannt, 41,13% C, 5,43% H, 13,97% N, Mol.-Gewicht in Aceton nach Landsberger-Riiber 375, Zersetzungspunkt 160—161° C.

Tschirch und seinen Schülern gelang es, fast alle Bestandteile der Neuguinea-Guttapercha und Sumatra-Guttapercha quantitativ zu isolieren:

Substanz	Schmelzpunkt in Graden	C	H	Formel[3])	Ber. a. d. Formel C	Ber. a. d. Formel H
Neu-Guinea-Guttapercha						
Guinagutta	—	88,08	11,90	$C_{10}H_{16}$	88,24	11,76
Guinalbanan	62	84,75	12,93	$C_{48}H_{88}O$	84,71	12,94
α-Guinalban (Nadelalban)	171	85,59	11,72	$C_{42}H_{70}O$	85,42	11,86
β-Guinalban (Krystall-[blättchen-]alban)	136	84,91	10,11	$C_{22}H_{32}O$	84,62	10,26
γ-Guinalban (Sphäritalban)	111	84,47	10,24	$(C_{22}H_{32}O)_4$	84,62	10,26
α-Guinafluavil	83	83,34	11,50	$(C_{22}H_{36}O)_3$	83,54	11,39
β-Guinafluavil	72	81,46	11,18	$C_{15}H_{24}O$	81,82	10,91
β-Guinalbaresinol	104	–	—	—	—	—
γ-Guinalbaresinol	168	83,84	11,87	$C_{26}H_{44}O$	83,87	11,83
α-Guinafluaviloresinol	136	80,43	12,36	$C_{28}H_{48}O_2$	80,77	11,54
Sumatra-Guttapercha						
Sumagutta	—	—	—	—	—	—
Sumalbanan	61	86,07	10,57	$C_{30}H_{44}O$	85,71	10,48
α-Sumalban (Krystallalban)	228	84,74	9,41	$C_{60}H_{80}O_3$ / $C_{40}H_{52}O_2$	84,91 / 85,10	9,43 / 9,57
β-Sumalban (Sphäritalban)	152	82,52	10,05	$C_{30}H_{44}O_2$	82,57	10,09
γ-Sumalban (Isosphäritalban)	142	82,27	10,28	$C_{30}H_{44}O_2$	82,57	10,09
α-Sumalbaresinol	207	84,38	11,37	$C_{26}H_{42}O$ / $C_{50}H_{80}O_2$ / $C_{30}H_{50}O_2$[4])	84,22 / 84,27 / 84,51	11,45 / 11,24 / 11,74
β-Sumalbaresinol	151	84,20	11,27	$C_{50}H_{80}O_2$ / $C_{24}H_{38}O$ / $C_{30}H_{50}O$[4])	84,27 / 84,11 / 84,51	11,24 / 11,21 / 11,74
γ-Sumalbaresinol	171	83,55	11,23	$C_{40}H_{64}O_2$	83,33	11,11
Sumafluaviloresinol	—	—	—	—	—	—

[1]) Caspari, Beiträge zur Chemie der Guttapercha und Balata, Journ. Chem. Soc. **24** [1905]; Chem. Centralbl. **1**, 560 [1906]; Gummi-Ztg. Berlin **20**, Nr. 24, 582ff. [1906].

[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 1938—1939 [1903].

[3]) Die Formeln sind vorläufige. [4]) Dies ist die Formel des Amyrins.

Balata.

Definition: Rohbalata ist ein Gemenge von Balagutta $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$ (der eigentliche Balatakohlenwasserstoff), Balataharzen, Pflanzeneiweiß, anorganischen und organischen Verunreinigungen und Wasser. Das Verhältnis der Balata zum Kautschuk und der Guttapercha ist noch nicht klargestellt. Jedenfalls ist die Verwandtschaft der Balata zur Guttapercha eine größere als zum Kautschuk.

Vorkommen:[1]) Die Stammpflanze der Balata ist Mimusops globosa Gärtn. (M. Balata Crueg), zu den Sapotaceen gehörig. Sie findet sich in Amerika, Afrika und Australien vor.

Gewinnung der Rohbalata: Diese geschieht entweder nach Art der Guttaperchagewinnung durch Schälen der gefällten Bäume auf mechanischem Wege oder durch Anzapfen des lebenden Baumes, wie bei Kautschuk, und Eindampfen des gewonnenen Latex.

Eigenschaften der Rohbalata: Rohbalata ist ein lederartiges, elastisches, leicht schneidbares Produkt von hellbrauner, weißlich grauer oder weißrötlicher Farbe. Es wird häufig von dunkleren Flecken und Adern durchzogen. Rohbalata erweicht bei ca. 49° C, wird weich und plastisch, schmilzt bei 149° C. Das spezifische Gewicht liegt, je nach der Qualität, um 1,044 herum. Balata ist im allgemeinen harzreicher als Guttapercha. Bei der trocknen Destillation erhält man ähnliche Produkte wie bei Guttapercha. Die Lösungsmittel sind dieselben wie beim Kautschuk. Die älteren Untersuchungen über Balata haben wenig wissenschaftliches Interesse, da sie nicht exakt ausgeführt sind[2]). Das Verhalten der Balata gegen Schwefel und Schwefelchlorür ist ähnlich wie bei Guttapercha.

Die **Darstellung** des reinen Balatakohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$ geschieht auf dieselbe Weise wie bei Guttapercha. Im entharzten Zustande ist die Balagutta ein sehr labiler Körper, indem sie ungeheuer rasch oxydiert, so daß es sehr schwer ist, sie unoxydiert zu verbrennen. 87,25% C, 13,20% H, Konstitutionsformel unbekannt, Mol.-Gewicht unbekannt. Löslich in Toluol, Chloroform und Äther. Die Balagutta kristallisiert in sichel- oder kommaförmig gekrümmten Nädelchen. Während der Kautschukkohlenwasserstoff noch vollständig Kolloid ist, nähert sich der Guttakohlenwasserstoff schon mehr der krystalloiden Form, Balagutta krystallisiert bereits.

Nitrosit der Balagutta $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Balagutta. C = 43,27%, H = 5,74%, N = 12,34%, 13,67%. Konstitutionsformel unbekannt. Mol.-Gew. unbekannt. Zersetzungsp. 155° C. Löslich in Essigester und Aceton. Sonst sind die chemischen Eigenschaften identisch mit dem Kautschuknitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ [3]).

[1]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte. Historisch-kritische und experimentelle in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen. Zweite stark erweiterte Auflage, Leipzig 1906, **1**, 956—974. — R. Marzahn, Materialienkunde für den Kautschuk-Techniker. Berlin 1906, S. 46—48. — Rudolf Ditmar, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze mit Einschluß der Chemie der genannten Stoffe. Wien 1909, S. 79—89. — Eugen Obach, Die Guttapercha. Berlin 1901, S. 59—63.

[2]) Bleekrode, De Surinamsche Getah Pertjah, in de Volksvlyt, Amsterdam. Guttapercha of Surinam, in Journ. of Society of Arts. London, p. 625[1857]. — Ahrends, Gereinigte Balata und Guttapercha. Chem.-Ztg. **2**, 897 [1900]; Vierte Sitzung für Pharmazie und Pharmakognosie, Berlin. — Just, Bull. of Miscell. Inform. of Trinidad Botan. Departm. **3**, Part. XI, No. 19, 177—178 [1899]; Botan. Jahresber. **1899**, 117. — Oudemans, Scheik. Onderz. II Deel, 3 Stuk, Onderz. 291; Jahresber. d. Chemie **1859**. — G. Berry Wilton, Identifikation von Guttapercha und ähnlichen Stoffen auf Grund der Eigenschaft ihrer Harze. Chemikerverein der New-York Section of the Society of chemical Industry, Aprilsitzung; Gummi-Ztg. **18**, Nr. 40, 813 [1904]. — Dr. W. A. Caspari, Beiträge zur Chemie der Guttapercha und Balata. Journ. Chem. Soc. **1905**, No. 24; Chem. Centralbl. **1**, 560 [1906]; Gummi-Ztg. **20**, Nr. 24, 582ff. [1906]. — Rudolf Ditmar, Die Balata, I. Teil; Gummi-Ztg. **20**, Nr. 22, 522—524 [1906]; Die Balata, II. Teil; Gummi-Ztg. **20**, Nr. 23, 549—551; Nr. 34, 844—846 [1906]. — Franz Clouth, Gummi, Guttapercha und Balata. Leipzig 1899. — J. J. Surie, Untersuchung über die Balata. Pharm. Weekblad voor Nederland **1902**, 1017. — A. Tschirch u. Schereschewski, Über Balata. Archiv d. Pharmazie, Bern **243**, Heft 5, 358—377 [1905]; Chem. Centralbl. **2**, 554 [1905]; Gummi-Ztg. **19**, 1132 [1906]. — A. Sperlich, Zur Kenntnis der Balata. Sitzungsber. d. Wiener Akad. **59**, 107—108 [1869], 789 [1869]; Deutsche Färberztg. **27**, 462 [1891]; Dinglers Polytechn. Journ. **285**, 167; Chem. Centralbl. **2**, 684 [1892].

[3]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 1939 [1903]; Chem. Centralbl. **2**, 201 [1903].

Zusammenstellung der aus Balata isolierten Körper.

Bezeichnung	Aussehen	Schmelzpunkt	Gefunden C	Gefunden H	Formel	Berechnet f. d. Formel C	Berechnet f. d. Formel H	Mol.-Gewicht
Balafluavil . .	gelb, amorph	—	77,61	11,67	$C_{10}H_{18}O$	77,83	11,79	
β-Balalban . .	Rhombische Tafeln	108—109°	80,69	11,48	$C_{27}H_{46}O_2$	80,50	11,54	gef. 411,40 ber. 402,46
α-Balalban . .	Nadeln	230—231°	81,19	10,88	$C_{27}H_{42}O_2$	81,32	10,65	
Balalbanan . .	Nadelbüschel u. Aggregate kleiner, derber Krystalle	55—56°	82,27	11,95	$C_{20}H_{32}O$ $C_{19}H_{32}O$	83,24 82,52	11,21 11,69	
Balagutta . .	Gekrümmte Nadeln	—	87,25	13,20	$C_{10}H_{18}$	86,84	13,16	

Chiclegummi, Kaugummi.

Definition:[1]) Chiclegummi ist ein Gemenge von Chiclagutta $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$ (der eigentliche Chiclekohlenwasserstoff), Chicleharzen, Pflanzeneiweiß, Zuckern, anorganischen und organischen Verunreinigungen und Wasser.

Vorkommen: Chiclegummi ist die Trockensubstanz eines Milchsaftes von Achras Sapota L., einer Sapotacee, welche in Mexiko vorkommt.

Gewinnung des Chiclegummis: Der Sapotillbaum wird angezapft und die Milch durch Zusatz von Fruchtsaft desselben Baumes koaguliert.

Eigenschaften des Kaugummi: Schokoladebraunes, schwach aromatisch riechendes, guttaperchaähnliches, brüchiges Produkt. Bei 50° C wird es plastisch. Die Analyse von Prochazka und Endemann lautet: Oxalsaurer Kalk nebst etwas schwefelsaurem und phosphorsaurem Ca 9,0, Arabin 10,0, Zucker 5,0, in Wasser lösliche Salze von Ca, Mg, K 0,5, Harz 75,0%. Uribe gibt an: 44,8% krystallisierendes Harz (in Äther und Alkohol löslich), 17,2% Kautschuk, 9,0% Zucker, 6,4% Gummi, 8,2% Stärke, Farbstoffe und Salze. Taylor fand: Asche 0,2%, Feuchtigkeit 2,2%, in Chloroform löslich 82,7%, in Benzol löslich 84,7%, Säurezahl 52, Verseifungszahl 52.

Tschirch isolierte aus der Chicle folgende Körper:

Bezeichnung	Aussehen	Schmelzpunkt	Gefunden C	Gefunden H	Formel	Berechnet f. d. Formel C	Berechnet f. d. Formel H
Chiclafluavil . . .	gelb, amorph	66—67°	77,54	12,55	$C_{10}H_{20}O$ $C_{10}H_{18}O$	76,82 77,83	12,93 11,79
γ-Chiclalban . . .	farblose, runde Körper	86—87°	80,33	12,40	$C_{15}H_{28}O$	80,36	12,50
β-Chiclalban . . .	Sphärite bzw. prismat. Krystalle	158—159°	82,50	11,40	$C_{18}H_{30}O$ $C_{17}H_{28}O$	82,35 82,17	11,55 11,39
α-Chiclalban . .	Nadeln	219—221°	83,49	11,86	$C_{24}H_{40}O$	83,62	11,73
Chiclalbanan . .	Nadelbüschel	55—57°	—	—	$C_{10}H_{16}$	—	—
Chiclagutta . . .	schwach gekrümmte Nadeln	—	87,77	12,93	$C_{10}H_{18}$	88,13 86,84	11,86 13,16

[1]) R. Marzahn, Die Materialienkunde für den Kautschuk-Techniker. Berlin 1906, S. 92 bis 93. — A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte. Historisch, kritische und experimentelle in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen. Zweite stark erweiterte Aufl, Leipzig 1906, **1**, 975—989. — Prochazka u. Endemann, Pharmaz. Journ. **9**, 1045, 1065 [1879]. — Uribe, Amer. Journ. of Pharmacy **1891**, 73; Pharmaz. Ztg. **1891**, 251. — Taylor, Amer. Journ. of Pharmacy **1903**, 513. — Tschirch u. Schereschewski, Über das sog. Chicle-Gummi. Archiv d. Pharmazie **1905**, 378.

Nachtrag zu den Gerbstoffen.

Von

M. Nierenstein-Bristol.

Chinagerbsäure.[1])

Bruttoformel?

Vorkommen: In der Königs-Chinarinde [Schwarz[1])]. Wahrscheinlich identisch mit der Quebrachogerbsäure (vgl. diese).

Darstellung: Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, aus dem Dekokte durch Magnesia Chinarot entfernt und dann mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (Chinovagerbsäure und etwas Chinarot bleiben beim Schwefelbrei), das Filtrat von Schwefelblei durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinarot zurückbleibt. Das essigsaure Filtrat fällt man mit NH_3 und zerlegt den Niederschlag mit H_2S. Gibt die Keller-Kilianische[2]) Reaktion. Sehr hygroskopisches rotbraunes Pulver. Absorbiert lebhaft Sauerstoff. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Chinarot (Rembold).

Chinarot $C_{12}H_{14}O_7$ (Schwarz) oder $C_{28}H_{22}O_{14}$ (Rembold).

Chinovagerbsäure.[3])

Mol.-Gewicht 314 (?).
Zusammensetzung: 53,53% C, 5,73% H.

$C_{14}H_{18}O_8$ (?).

Vorkommen: In der Rinde von China nova.

Darstellung: Vgl. Chinagerbsäure (Hlasiwetz).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durchsichtige, bernsteingelbe Masse. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Zucker und Chinovarot $C_{28}H_{26}O_{12}$ (Rembold). Chinovarot liefert beim Schmelzen mit Alkali Protocatechusäure (?) (Rembold).

Ellagengerbsäure.

Der Säure kommt, wie Nierenstein vor kurzem festgestellt hat, nicht die Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_{10}$, sondern

$$C_{26}H_{28}O_{19} + 3\,H_2O$$

zu.

Mol.-Gewicht 644 (wasserfrei).
Zusammensetzung: 48,47% C, 4,34% H.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **17**, 411 [1851]. — Rembold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 270 [1867]. Vgl. auch Quebrachogerbsäure. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 307 [1867].

[2]) Beither, Archiv d. Pharmazie **235**, 138 [1896]. Über die Bedeutung dieser Reaktion für die Gerbstoffchemie vgl. Brissmoret, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 474 [1907] u. M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. Stuttgart 1910. S. 12.

[3]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 307 [1867]. — Rembold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 270 [1867]. — Vgl. auch J. Dekker, De Losistoffen **2**, 147 [1908].

Die Säure ist das Diglucosid der Luteosäure (vgl. diese)

CO — O
OH
HO ⟨6⟩ OH   HOOC ⟨ ⟩ OH
OH

Das eine Glucosidradikal ist in der Hydroxylgruppe 6 verankert. Die Stellung des zweiten Radikals ist unbestimmt. Der Schmelzpunkt der Ellagengerbsäure ist unscharf und liegt zwischen 329—336°. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Ellagsäure. Beim Einwirken von Emulsin Luteosäure.

Darstellung: Vgl. Nierenstein[1]).

Galloylellagsäure.

Bisher ist nur die

Tetragalloylellagsäure[2])

dargestellt worden.

Mol.-Gewicht 930.

Zusammensetzung: 55,38% C, 2,41% H.

$$C_{42}H_{22}O_{24}.$$

$$\begin{array}{l} CO \cdot C_6H \cdot [O \cdot CO \cdot C_6H_2 \cdot (OH)_3]_2 - O \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ O - C_6H \cdot [O \cdot CO \cdot C_6H_2 \cdot (OH)_3]_2 - CO \end{array}$$

Bildung: Beim Einwirken von Tricarbomethoxygalloylchlorid in alkalischer Lösung auf Ellagsäure im Verseifen mit Pyridin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblich gefärbte Nadeln aus Wasser. Schmilzt unscharf bei 297—300°, wobei schon bei 274—287° Verkohlung eintritt. Gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung wie die Grießmeyersche Reaktion für Ellagsäure[3]). Die Galloylellagsäure ist ein ausgesprochener Gerbstoff. Beim Verseifen mit verdünntem H_2SO_4 entsteht Ellagsäure.

Leimfällende Depside.

Definition: Depside[4]) (vom griechischen δέψειν = gerben) sind Polyoxybenzoesäuren vom Typus R · CO · O · R · COOH. Sie sind mit den Tannoncarbonsäuren[5]) identisch.

Bildung: Beim Kuppeln der Carbalkyloxycarbonsäurechloride mit Phenolcarbonsäuren in alkalischer Lösung und Verseifen der Kuppelungsprodukte[6]): $AlOOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl + NaO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow AlOOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH \rightarrow OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.

Folgende Depside fällen Leimlösung und sind ausgesprochene Gerbstoffe[7]). Sie enthalten allem Anscheine nach die „tannophore" Gruppe —CO · O—[8]).

---

[1]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1267 [1910]. Bezüglich der physiologischen Bedeutung der Ellagengerbsäure vgl. M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. Stuttgart 1910. S. 4, 55, 57.

[2]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 837 [1911].

[3]) Vgl. Handlexikon **7**, 11 [1910].

[4]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **372**, 32 [1910].

[5]) Nierenstein, Chemiker Zeitung — 1101 [1906].

[6]) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2875 [1908]; **42**, 215, 1015 [1909]. — E. Fischer u. K. Freudenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **372**, 32 [1910]; **384**, 225 [1911].

[7]) Nierenstein in Meyers Jahrb. d. Chemie **16**, 519 [1907]; Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 997 [1909]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **44**, 838 [1911].

[8]) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **46**, 839 [1911].

Digallussäure.[1])

Mol.-Gewicht 322,08.
Zusammensetzung: 52,16% C, 3,13% H.

$$C_{14}H_{10}O_9.$$

Bildung: Beim Kuppeln von Dicarbomethoxygallassäure und Tricarbomethoxygalloylchlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Krystalle aus Wasser, die bei 275° (korr. 282°) schmelzen. Bei 22—23° in 950 T. Wasser, bei 23—25° in 350 T. Essigäther und 2000 Teilen Äther löslich.

Digentisinsäure.[2])

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 290,08.
Zusammensetzung: 57,91% C, 3,47% H.

$$C_{14}H_{10}O_7 + H_2O.$$

CO— COOH
HO O
OH OH

Bildung: Beim Kuppeln von Monocarbomethoxygentisinsäure mit Dicarbomethoxygentisinsäurechlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, die bei 15 mm Druck 1 Mol. H_2O verlieren. Schmelzp. 204—205° (korr. 208—209°). 1 T. in 900 T. Wasser bei 0° löslich.

Diprotocatechusäure.[3])

Mol.-Gewicht (wasserfrei) 290,08.
Zusammensetzung: 57,91% C, 3,47% H.

$$C_{14}H_{10}O_7 + H_2O.$$

HO —CO—O—
HO HO COOH

Bildung: Beim Kuppeln von Monocarbomethoxyprotocatechusäure mit Dicarbomethoxyprotocatechusäurechlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, biegsame Nädelchen aus Wasser, die gegen 230° erweichen und bei 237—239° (korr.) schmelzen. 1 T. in 2500 T. Wasser bei Zimmertemperatur löslich.

Di-β-resorcylsäure.[4])

Mol.-Gewicht 290,08.
Zusammensetzung: 57,91% C, 3,47% H.

$$C_{14}H_{10}O_7.$$

CO— COOH
HO O—
OH OH

Bildung: Beim Kuppeln von Monocarbomethoxy-β-resorcylsäure mit Dicarbomethoxy-β-resorcylsäurechlorid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nädelchen aus Wasser, die bei 210° (korr. 215°) schmelzen.

---

[1]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **384**, 242 [1911]; vgl. dieses Handlexikon **7**, 27 [1910].

[2]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **384**, 230 [1911].

[3]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **384**, 238 [1911].

[4]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **384**, 233 [1911].

Tannin.[1])

Leukotannin (Leukodigallassäure).[2])

Mol.-Gewicht 324.

Zusammensetzung: 52,07% C, 3,46% H.

$C_{14}H_{12}O_9$.

```
  /\— CH(OH) · O —/\
 |  |              |  |
HO\/OH        HOOC\/
  OH
```

Bildung: Reduktion von Digallassäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: **d, l-Leukodigallassäure,** Nadeln aus Alkohol und Chloroform. Schmelzp. 278—280°. Gibt mit Gelatine keine Fällung und hat zum Unterschied von der Digallassäure keine tannoide Eigenschaften. **d-Leukodigallassäure,** aus Chloroform und Alkohol sternartige, verwachsene Nadeln. Schmelzp. 276—277°. $[\alpha]_D^{19°}$ = + 46,4° (in Alkohol) und + 104,2° (in Wasser). **l-Leukodigallassäure,** kleine Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 276—277°. $[\alpha]_D^{18}$ = — 67,61° (in Alkohol) und — 70,26° (in Wasser).

Derivate: **d, l-Pentaacetylleukodigallassäure,** kleine Würfeln aus Alkohol und Wasser, Schmelzp. 172—173°.

d, l-Hexacarboäthoxyleukodigallassäure, kleine Nadeln aus Chloroform, Schmelzp. 123°.

d-Pentaacetylleukodigallassäure, aus Alkohol und Chloroform kleine, schimmernde Plättchen vom Schmelzp. 168—169°. $[\alpha]_D^{18}$ = + 76,4° (in Aceton).

d-Hexacarboäthoxyleukodigallassäure, kleine Schuppen aus Chloroform, die bei 132—134° schmelzen. $[\alpha]_D^{18}$ = + 62,5° (in Alkohol).

l-Hexacarboäthoxyleukodigallassäure, aus Alkohol und Chloroform, kleine Nadeln, Schmelzp. 127—128°. $[\alpha]_D^{15}$ = — 57,35° (in Alkohol).

Purpurotannin.[3])

Mol.-Gewicht 320.

Zusammensetzung: 52,50% C, 2,50% H.

$C_{14}H_8O_9$.

```
   COOH COOH
   /\___/\
  |  |  |  |
HO\/\/\/OH
   OH O  OH
```

Bildung: Bei der Oxydation der Leukodigallassäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rohes amorphes Pulver. Bildet ein gut krystallisierendes Chinolinsalz $C_{14}H_8O_9 \cdot 2\,C_9H_7N$. Bei Erhitzen mit Piperydin entsteht **Tetraoxybiphenylenoxyd**

```
   /\ _/\
  |  |  |  |
HO\/\/\/OH
   OH O  OH
```

Kleine scharfe Nadeln aus Nitrobenzol, die bei 334—338° unter starker Zersetzung schmelzen.

Tetraacetylbiphenylenoxyd $C_{12}H_4 \cdot O \cdot (O \cdot CO \cdot CH_3)_4$, gelblichgefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 247—251°. Bei der Reduktion mit HJ entsteht **Biphenylenoxyd**

```
 /\___/\
|  |  |  |
 \/\/\/
    O
```

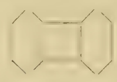
---

[1]) Vgl. Handlexikon 7, 26—29 [1911].

[2]) Nierenstein, noch nicht veröffentlicht.

[3]) Vgl. Handlexikon 7, 29 [1911]. — Nierenstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **386**, 318 [1912].

und bei der Zinkstaubdestillation nicht Naphthalin[1]), sondern **Biphenylen**



Derivate: Purpurotannintetramethyläther $C_{14}H_4O_5(O \cdot CH_3)_4 + H_2O$. Gelblich gefärbte Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 242—244°.

Tetraacetylpurpurotannin $C_{14}H_4O_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. Kleine Würfel aus Essigsäure. Schmelzp. 324—327°.

Tetrabenzoylpurpurotannin $C_{14}H_4O_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_4$. Stark gelblich gefärbte Blättchen aus Essigsäure. Schmelzp. 279—281°.

Luteosäure.[2])

Zusammensetzung: 52,50% C, 2,50% H, nicht 51,20% C, 2,42% H.

Bei 160° getrocknete Präparate geben Werte, die auf 51,20% C, bei 240° getrocknete, die auf 52,50% C stimmen.[3])

Beim Behandeln mit Diazomethan entsteht **Pentamethoxy-biphenyl-methylolid-carbonsäuremethylester.**[4])

CO — O
OCH$_3$
CH$_3$O OCH$_3$ OCH$_3$
OCH$_3$ COOCH$_3$

---

1) Handlexikon **7**, 29 [1911].
2) Vgl. Handlexikon **7**, 23 [1911].
3) Nierenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **45**, 365 [1912].
4) Nierenstein, noch nicht veröffentlicht.

Berichtigungen.

Bd. VII S. 32 Zeile 8 von unten statt Cladina silvatic lies: Cladina silvatica.
S. 69 ,, 23 ,, ,, ,, Bildung von Orcin lies: Bildung eines Orcinols.
S. 69 ,, 5 ,, ,, ,, während Orcin lies: während angeblich Orcin.
S. 72 ,, 14 ,, ,, ,, Trinitroeverninsäure (Evernitinsäure) $C_9H_7(NO_2)_3O_4$ lies: Dinitroeverninsäure(Evernitins.) $C_9H_8(NO_2)_2O_4$.
S. 72 ,, 10 ,, ,, ,, $C_9H_6(NO_2)_3O_4K + 2\,H_2O$ lies: $C_9H_6(NO_2)_2O_4K_2 + 3\,H_2O$.
S. 107 ,, 13 ,, ,, ,, $+ 2\,H_2O$ lies: $3\,H_2O$.
S. 107 ,, 10 ,, ,, ,, Lobäsäure lies: Lobarsäure.
S. 107 ,, 5 ,, ,, ,, $C_{22}H_{28}O_7$ lies: $C_{23}H_{28}O_7$.
S. 120 ,, 4 ,, oben ,, $C_{30}H_{26}O_6N_4$ lies: $C_{30}H_{26}O_4N_4$.
S. 120 ,, 4 ,, unten ,, Semicarbid lies: Semicarbazid.
S. 127 ,, 18 ,, ,, ,, St. oxygmaea lies: St. orygmaea.
S. 129 ,, 2 ,, oben ,, Dibenzylglykollsäure lies: Dibenzylglykolsäure.
S. 131 ,, 10 ,, ,, ,, $C_{16}H_{11}O{<}^{COOH}_{COOCH_3}$ lies: $C_{16}H_{10}O{<}^{COOH}_{COOCH_3}$.
S. 132 ,, 17 ,, ,, ,, α-Resorrylester $C_{16}H_{10}O{<}^{COOH}_{COO \cdot C_6H_4(OH)}$ lies: Resorrylverbindung $C_{16}H_{11}O \cdot COO \cdot C_6H_4(OH)$.
S. 143 ,, 3 ,, ,, ,, Besitzt keinen Schmelzpunkt lies: Schmilzt gegen 215°.
S. 34 ,, 2 ,, ,, ,, d, l-Erythrit lies: Erythrit.
S. 71 ,, 2, 21, 26 u. 39 von unten: anstatt d, l-Erythrit lies: Erythrit.

Bd. II S. 439 ,, 21—19 anstatt: Im freien Zustande ist er von Lamy[4]) usw. lies: Im freien Zustande ist er von Lamy[4]) im Protococcus vulgaris und von Bamberger und Landfieldt (Monatshefte f. Chemie **21**, 571 [1900]) in Trentephilia Jolithus, beides Algen, aufgefunden worden. Ferner wurde er von Hesse (Journ. f. prakt. Chemie (2) **73**, 134, 136 [1906]) in Roccella phycopsis Ach. und R. peruensis, Krempelh. frei gefunden, ebenso von Goris und Ronceray[4]) in R. Montagnei, Béh.

Bd. II S. 439 Zeile 4 von unten: anstatt Goris und Roncenay lies: Goris und Ronceray.

Bd. II S. 442 Zeile 19—18 von unten ist zu streichen und dafür zu lesen: Vorkommen: Ist in der Natur noch nicht gefunden worden.

Register.

B.

D.

E.

F.

G.

M.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.



